

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Centrum nanotechnologií

Univerzitní studijní programy



***Optimalizace laboratorního postupu přípravy
nanočástic ZnS a jejich charakterizace***

***Optimization of the laboratory process in the
preparation of ZnS nanoparticles and their
characterization***

Student:

Bc. Dalibor Hroch

Vedoucí diplomové práce:

Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.

Datum odevzdání:

21. 05. 2018

Ostrava 2018

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Dalibor Hroch**
Studijní program: N3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie
Téma: **Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a jejich charakterizace**
Optimization of the laboratory process in the preparation of ZnS nanoparticles and their characterization

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Úvodní část diplomové práce bude obsahovat detailní literární rešerši na možnosti postupů přípravy nanočástic ZnS a jejich význam v nejrůznějších průmyslových aplikacích.

Předmětem výzkumu diplomové práce bude optimalizovat laboratorní postup přípravy nanočástic ZnS prostřednictvím hydrotermální syntézy. Laboratorní příprava nanočástic ZnS bude optimalizována z hlediska minimalizace časové i materiálové náročnosti. Budou sledovány klíčové parametry hydrolytické reakce: doba homogenizace výchozích složek, délka hydrolýzy, teplota při hydrolýze, poměry výchozích reaktantů a jejich koncentrace.

Další část diplomové práce bude věnována charakterizaci připravených materiálů. Kdy struktura a fázové složení budou studovány pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy a skenovací elektronová mikroskopie bude sloužit k popisu morfologie povrchu nanočástic ZnS. U všech připravených práškových materiálů bude zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita.

V závěru diplomové práce budou diskutovány a zhodnoceny všechny klíčové parametry hydrolytické syntézy vedoucí k optimalizovanému postupu přípravy nanočástic ZnS.

Seznam doporučené odborné literatury:

UMMARTYOTIN, Sarute a Yingyot INFAHSAENG. A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell. Renewable and Sustainable Energy Reviews [online]. 2016, 55, 17-24 [cit. 2017-11-02]. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.120. ISSN 13640321. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115011995>.

GREENWOOD, N. N. a A. EARBshaw. Chemie prvků. První vydání. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.


KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. Zinc Oxide: Form Fundamental Properties Towards Novel Application. Berlín: Springer, 2010. Editoři: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

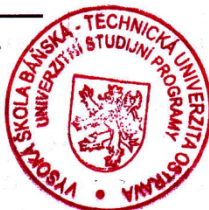
Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.**


Datum zadání: 10.11.2017

Datum odevzdání: 21.05.2018



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry





Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 21. 05. 2018



Dalibor Hroch

Prohlášení

- Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo,
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3),
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO,
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona,
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše),
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě: 16.05.2016

Dalibor Hroch

Dalibor Hroch

Adresa trvalého pobytu studenta:

Holandská 75/43, 715 00, Ostrava, Michálkovice

Abstrakt

Diplomová práce je zaměřena na optimalizaci laboratorního postupu přípravy nanočástic sulfidu zinečnatého prostřednictvím hydrotermální syntézy. Syntézy proběhly reakcí vodných roztoků zinečnaté soli se sulfidem sodným za různých podmínek. Kontrolovanými parametry syntézy byly molární koncentrace a poměry výchozích prekurzorů, časová náročnost syntézy, přidavek cetrimonium bromidu a kaolinitu. Připravené vzorky byly charakterizovány, přičemž důraz byl kladen na jejich fotokatalytickou aktivitu. Velikost a morfologie částic byla sledována pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Rentgenová prášková difrakční analýza sloužila pro určení fázového složení připravených vzorků. Účinnost syntetizovaných fotokatalyzátorů byla stanovena rozkladem organického azobarviva Acid Oranž 7 pod ultrafialovým zářením.

Klíčová slova: sulfid zinečnatý, fotokatalyzátor, hydrotermální syntéza, kaolinit, fotokatalytická aktivita.

Bibliografická citace

HROCH, D. *Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a jejich charakterizace*. Ostrava, 2018. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.

Počet stran: 69

Abstract

The subject of this diploma thesis is optimization of the laboratory process in the preparation of zinc sulphide nanoparticles via hydrothermal method. The samples were prepared by reaction between the aqueous solutions of zinc salt and sodium sulphide under different conditions. The controlled parameters of the synthesis were molar concentrations and molar ratios of the starting precursors, time requirement, addition of the cetrimonium bromide and kaolinite. Prepared samples were characterized with the emphasis on their photocatalytic activity. The morphology and particle size were investigated using scanning electron microscopy and the phase composition was determined by X-ray powder diffraction. The efficiency of prepared photocatalysts was established by the decomposition of organic azo dye Acid Orange 7 under ultraviolet irradiation.

Keywords: zinc sulphide, photocatalyst, hydrothermal synthesis, kaolinite, photocatalytic activity.

Bibliography

HROCH, D. *Optimization of the laboratory process in the preparation of ZnS nanoparticles and their characterization*. Ostrava, 2018. Diploma thesis. VŠB - Technical University of Ostrava. Supervisor K. Mamulová Kutláková.

Number of pages: 69

Poděkování

Tato diplomová práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektů SGS (SP2017/65, SP2018/95).

Tímto bych chtěl poděkovat Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D. za příkladné vedení, cenné rady a věnovaný čas při tvorbě této diplomové práce. Rovněž bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu, trpělivost a ochotu v průběhu celého vysokoškolského studia.

Obsah

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Úvod | 10 |
| 2 | Teoretický základ práce | 12 |
| 2.1 | Polovodiče | 12 |
| 2.1.1 | Vlastní polovodiče | 13 |
| 2.1.2 | Příměsové polovodiče | 14 |
| 2.2 | Fotokatalýza | 16 |
| 2.3 | Sulfid zinečnatý | 18 |
| 2.3.1 | Příprava sulfidu zinečnatého | 20 |
| 2.3.2 | Využití sulfidu zinečnatého | 25 |
| 2.3.3 | Fotokatalytické vlastnosti sulfidu zinečnatého | 28 |
| 2.3.4 | Toxicita sulfidu zinečnatého | 32 |
| 2.4 | Kaolinit | 33 |
| 2.4.1 | Struktura kaolinitu/planárních fylosilikátů | 34 |
| 3 | Experimentální část práce | 38 |
| 3.1 | Příprava vzorků sulfidu zinečnatého | 38 |
| 3.2 | Charakterizace vzorků sulfidu zinečnatého | 39 |
| 3.2.1 | Skenovací elektronová mikroskopie | 40 |
| 3.2.2 | Rentgenová prášková difrakční analýza | 40 |
| 3.2.3 | Metoda pro stanovení fotokatalytické aktivity | 40 |
| 3.3 | Výsledky charakterizace vzorků sulfidu zinečnatého | 42 |
| 3.3.1 | Skenovací elektronová mikroskopie | 42 |
| 3.3.2 | Rentgenová prášková difrakční analýza | 44 |
| 3.3.3 | Fotokatalytická aktivita | 49 |
| 4 | Diskuze a závěry | 51 |
| 5 | Použitá literatura | 53 |
| 6 | Seznam obrázků a tabulek | 60 |
| 7 | Seznam použitých zkratk | 62 |
| 8 | Přílohy | 63 |

1 Úvod

Předmětem diplomové práce byla příprava a charakterizace nanočástic sulfidu zinečnatého (ZnS) s důrazem kladeným na jejich fotokatalytickou aktivitu. Diplomová práce tematicky navazuje na úspěšně obhájenou bakalářskou práci „*Příprava a charakterizace ZnO/ZnS nanočástic na kaolinitové matrici a jejich potenciální využití ve frikčních kompozitech*“ [1], jejíž výsledky byly publikovány v impaktovaném zahraničním časopise *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (JNN) pod názvem „*Photoactive and Non-hazardous Kaolinite/ZnO Nanocomposite: Characterization and Reproducibility of the Preparation Process*“. Výsledky byly rovněž aktivně prezentovány na mezinárodní konferenci Nanomaterials and Nanotechnology Meeting 2017 (NOM 2017), která se konala na VŠB - Technické univerzitě Ostrava. Plakát se zmíněnými výsledky je uveden v příloze B.

Diplomová práce je rozčleněna na teoretickou a experimentální část. Jedním z nejdůležitějších pilířů teoretické části je detailní rešerše zaměřená na možnosti postupů přípravy nanočástic sulfidu zinečnatého. Další kapitoly teoretické části se zabývají strukturou jílových minerálů a vlastnostmi polovodičových materiálů se zaměřením na jejich fotokatalytické vlastnosti. První sekce experimentální části práce se věnuje optimalizaci laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS pomocí hydrotermální syntézy. V průběhu optimalizačního procesu byla sledována řada parametrů, jako jsou časová náročnost hydrolýzy, koncentrace vstupních prekurzorů a jejich poměr, anebo vliv organického surfaktantu cetrimonium bromidu na vznikající částice. Částice ZnS byly rovněž připravovány v přítomnosti kaolinitu, přičemž bylo pozorováno, zda dochází k jejich adsorpci. Schopnost částic ZnS se ukotvit na povrch nosiče (kaolinitu) je velice důležitá kvůli environmentálních rizik, které volné nanočástice představují.

V další části experimentální práce byly připravené vzorky charakterizovány. Velikost a morfologie částic ZnS byla popisována na základě snímků pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem. Elektronová mikroskopie taktéž poskytovala informaci o množství ZnS částic zachycených na kaolinitové matrici. Fázové složení a krystalinita vzorků byla studována pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy. Velikost krystalitů byla vypočtena z difrakčních záznamů podle Scherrerovy rovnice. Stanovení výsledné fotokatalytické aktivity bylo podstatnou součástí charakterizace připravených vzorků. Fotokatalytická aktivita byla vyhodnocována na základě účinnosti odbourávání

organického barviva z roztoku po ozáření ultrafialovým světlem. Ve spolupráci s Bc. Lukášem Hermanem byl rovněž jeden ze vzorků podroben Rietveldově metodě kvantitativní fázové analýzy. Pomocí Rietveldovy metody bylo určeno procentuální zastoupení krystalických fází ve vzorku kaolinit/ZnS. V závěru diplomové práce jsou zhodnoceny a diskutovány klíčové parametry hydrotermální syntézy.

2 Teoretický základ práce

2.1 Polovodiče

Polovodiče jsou materiály, jejichž elektrické vlastnosti se nachází mezi izolanty a vodiči. Vedení elektřiny v polovodičích lze vysvětlit tzv. pásovou teorií pevných látek, která vychází z kvantové fyziky [2].

Podle pásové teorie se elektrony v krystalech nacházejí v energetických pásech, které se dělí na valenční, zakázaný a vodivostní. Vodivostní a valenční pás jsou od sebe odděleny zakázaným pásem E_g , což je oblast energie, které neodpovídá žádný elektronový vlnový stav. Elektrony nacházející se ve valenčním pásu mohou přecházet do vodivostního pásu, pokud překonají energetickou bariéru E_g . Zakázaný pás je tedy energetický interval mezi nejnižším bodem vodivostního pásu a nejvyšším bodem valenčního pásu. Nejnižší bod vodivostního pásu se nazývá hrana vodivostního pásu (E_C) a nejvyšší bod valenčního pásu je označován jako hrana valenčního pásu (E_V). Velikost zakázaných energetických páسů mají rozhodující význam při určování, zda je pevná látka kov nebo izolant. Pokud valenční elektrony zcela zaplňují jeden nebo více páсů, přičemž ostatní páсы jsou prázdné, bude se krystal chovat jako izolátor. Při překrytí páсů se může stát, že dva páсы budou obsazeny jen částečně, což je charakteristické pro kovy.

Za teploty blízké absolutní nule se čisté krystaly většiny polovodičů budou chovat jako izolátory. Polovodivé vlastnosti vznikají primárně v důsledku tepelné excitace, příměsí a defektů mřížky. Měrný odpor polovodičů silně závisí na teplotě, přičemž s rostoucí teplotou klesá elektrický odpor polovodiče. Vlastností polovodičů se využívá v diodách, tranzistorech, usměrňovačích, detektorech a fotočláncích.

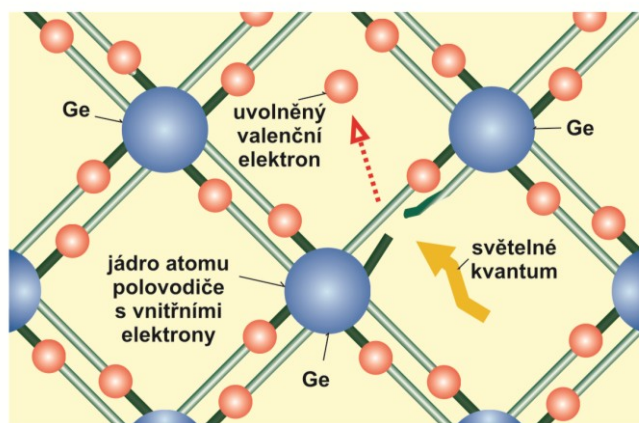
Polovodičové materiály lze klasifikovat podle následujících vlastností [2]:

- A) podle složení:
 - elementární krystaly (Si, Ge),
 - binární krystaly $A^{II}B^{VI}$ (ZnS, CdS), $A^{III}B^V$ (GaAs, InSb), $A^{IV}B^{IV}$ (SiC),
 - ternární krystaly (např. $Al_xGa_{1-x}As$);

- B) podle způsobu přeskočení nosiče náboje mezi energetickými pásy:
 - přímé polovodiče - dochází k přímému přeskočení elektronu s energetickým rozdílem rovným šířce zakázaného pásu,
 - nepřímé polovodiče - přímý přeskok není umožněn, při přeskočení s minimálním rozdílem energie je nutná interakce s fononem (kvazičástice související s vibracemi krystalové mřížky) za změny hybnosti nosiče náboje;
- C) podle hlavních nositelů náboje:
 - polovodiče typu N (negativní) - majoritními nosiči náboje jsou elektrony,
 - polovodiče typu P (pozitivní) - majoritními nosiči náboje jsou díry;
- D) podle původu nosičů náboje:
 - vlastní polovodiče - polovodivé vlastnosti jsou materiálu vlastní,
 - příměsové polovodiče - polovodivé vlastnosti jsou zejména důsledkem dopování materiálu příměsovými prvky.

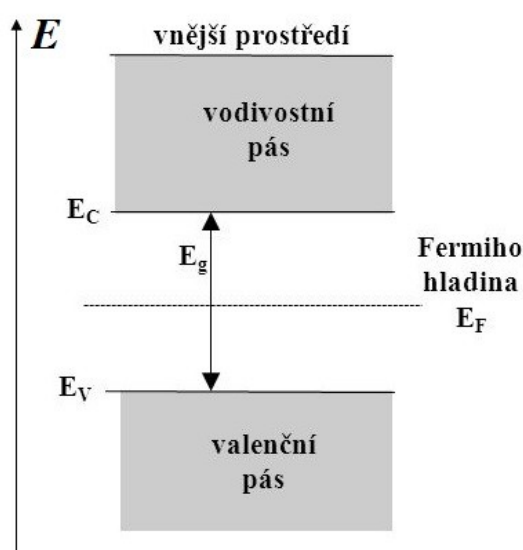
2.1.1 Vlastní polovodiče

Křemík nebo germanium jsou klasické příklady vlastních prvkových polovodičů, jenž jsou v krystalové mřížce čtyřvázné. Pokud dva sousední atomy spolu sdílejí elektrony, přičemž každý atom přispívá alespoň jedním elektronem, pak vzniká kovalentní vazba. Pro kovalentní vazbu je charakteristická směrovost, což znamená, že může vznikat pouze pod určitými úhly. Elektrony však nejsou v kovalentních vazbách zachyceny napořád, nýbrž se mohou za působení vnějších podnětů uvolnit (Obr. 1). Pokud by tomu tak nebylo, polovodiče by nikdy nemohly vést elektrický proud [2].



Obr. 1: Excitace elektronu ve vlastním polovodiči způsobená světlem [2].

Elektrony mohou být excitovány do vodivostního pásu například tepelně, elektricky nebo světelně a po excitaci se elektron pohybuje volně polovodičem (elektronová vodivost). Ve valenčním pásu v místě, ze kterého se elektron uvolnil, vzniká lokální kladný elektrický potenciál nazývaný díra. Kladný náboj může přitáhnout jiný elektron ze svého okolí, čímž vznikne nová díra, a tak si lze představit „pohyb“ děr krystalem (děrová vodivost). Směr pohybu děr je tedy opačný ke směru pohybu elektronů. Elektronová a děrová vodivost čistých (vlastních) polovodičů je označovaná jako vlastní vodivost. V polovodičích také probíhá děj zvaný rekombinace, při kterém elektrony a díry vzájemně interagují a neutralizují se. Průměrná doba mezi vznikem páru elektron - díra a jejich zpětnou rekombinací se nazývá doba života. Volné díry i volné elektrony konají v krystalu chaotický pohyb, rekombinují, vznikají nové, atd. Vlastní (intrinsické) polovodiče mají koncentraci elektronů ve vodivostním pásu a děr ve valenčním pásu stejnou, a proto se intrinsická Fermiho hladina nachází přibližně uprostřed zakázaného pásu (viz obrázek 2). Fermiho hladina E_F lze definovat jako nejvyšší energetickou hladinu, která je v základním stavu ještě zaplněna elektrony [2].



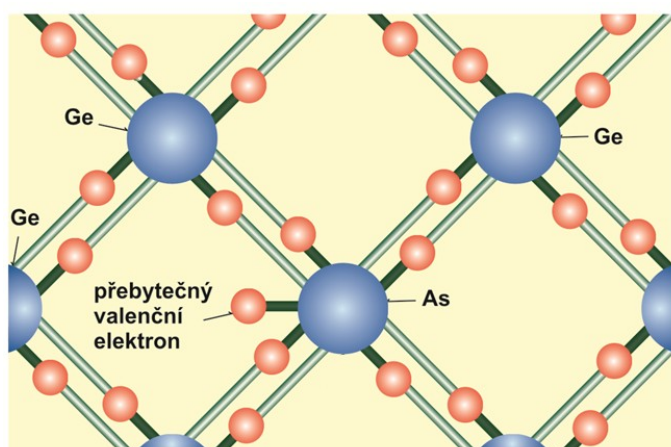
Obr. 2: Pásová struktura vlastního polovodiče [3].

2.1.2 Příměsové polovodiče

Z teorie termodynamiky vyplývá, že nelze vyrobit krystal, ve kterém by nebyly přítomny žádné bodové poruchy, jako jsou například vakance nebo cizí atomy (substituce, interstice). Pokud je přítomnost cizího atomu nežádoucí, hovoří se o nečistotě. Naopak je-li cizí atom přidán do struktury polovodiče záměrně, jedná se o příměs. Vlastní vodivost polovodičů je relativně nízká v porovnání s čistými vodiči a již malý přídavek příměsí

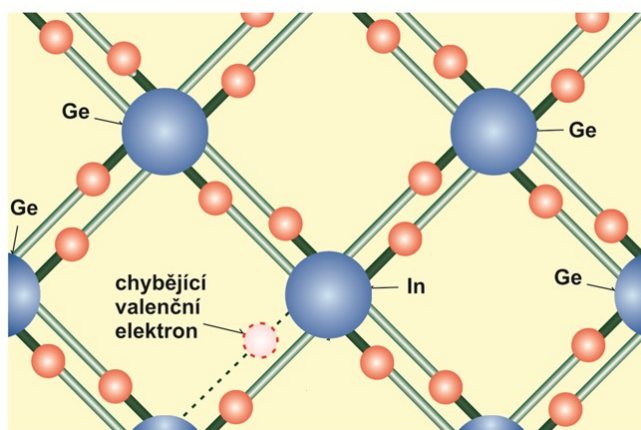
(dopantů) elektrickou vodivost polovodiče výrazně zvýší. Tento druh vodivosti se označuje jako nevlastní [2].

Začleněním pětivazného atomu (fosfor, arsen atd.) do krystalu polovodiče, který je čtyřvazný, vznikne příměsový polovodič typu N (Obr. 3). Pátý valenční elektron je vázán k atomu slaběji, a proto se snadněji uvolní a pak přispívá k celkové vodivosti polovodiče. Prvek s pěti valenčními elektrony se nazývá donor (dárce), protože daruje svůj elektron. Elektrony jsou majoritními nosiči náboje v polovodičích typu N, avšak vyskytují se v nich i minoritní díry, což jsou vlastní nosiče náboje [2].



Obr. 3: Polovodič typu N [2].

Dopováním krystalu složeného z čtyřvazných atomů trojvazným prvkem (galium, hliník apod.) lze vytvořit polovodič typu P (Obr. 4). Trojvazný prvek se naváže na sousední atomy a čtvrtý chybějící valenční elektron se chová jako díra. Díra se následně zaplní volným elektronem, a proto je prvek příměsí se třemi valenčními elektrony označován jako akceptor (příjemce). Nadbytek děr v materiálu způsobí nevlastní vodivost typu P [2].



Obr. 4: Polovodič typu P [2].

Příměsi v nevlastních polovodičích mají velmi nízkou ionizační energii, a tak jsou za běžných teplot téměř všechny příměsi ionizované. Ionizované donory jsou zdrojem volných elektronů, zatímco akceptory po ionizaci generují díry. Fermiho hladina v případě nevlastních polovodičů nezůstává uprostřed zakázaného pásu, ale dochází k jejímu posunu. U polovodičů typu N se Fermiho hladina posouvá směrem k vodivostnímu pásu a u polovodičů typu P je blíže k valenčnímu pásu.

Elektrony a díry nesou vlastní náboj, a proto se vlivem vnějšího elektrického pole pohybují a vzniká tak vodivostní proud. Nosiče náboje se však mohou pohybovat i difúzně. Difúze je řízena teplotou systému a koncentračním gradientem, přičemž zvýšená teplota difúzi usnadňuje. Koncentrační gradient způsobí tok nosičů náboje z míst o vyšší koncentraci do míst s koncentrací nižší a takový proud je označován jako difúzní [2].

2.2 Fotokatalýza

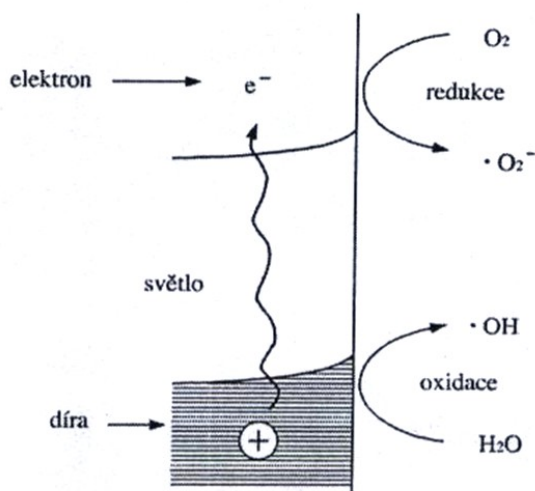
Slovo fotokatalýza je složeno ze dvou slov: *foto* znamená světlo a *katalýza* je definována jako proces, při kterém katalyzátor usnadňuje nebo urychluje průběh reakce tím, že sníží její aktivační energii. Reakcím, které za daných podmínek nemohou z hlediska termodynamiky probíhat, je potřeba dodat energii například ve formě elektromagnetického záření. Katalyzátory jsou pak schopny spustit chemické reakce, které by bez jejich přítomnosti nemohly prakticky vůbec proběhnout. Katalytické procesy lze obecně rozdělit na homogenní a heterogenní katalýzu. V homogenní katalýze je katalyzátor ve stejné fázi jako ostatní sloučeniny v systému, zatímco v heterogenní katalýze je katalyzátor většinou pevný a zbylé složky jsou v kapalně nebo plynné fázi [2].

Protože je pro průběh fotokatalýzy nezbytné působení světla, je možné ji zařadit mezi fotochemické reakce. Pro fotokatalýzu se nejčastěji využívá ultrafialová a viditelná oblast elektromagnetického záření, méně často pak infračervená. K nejdůležitějším fotochemickým reakcím patří fotosyntéza, která probíhá v rostlinných buňkách, a fotolýza, která zahrnuje fotochemický rozklad látek [2].

Heterogenní fotokatalýza je proces, který proběhne tehdy, když na povrch částic polovodičového materiálu dopadají fotony, jejichž energie musí být vyšší nebo rovna energii zakázaného pásu. Tak dojde k excitaci valenčního elektronu ve vnějším elektronovém orbitalu a k jeho přeskoku do vodivostního pásu. Ve valenčním pásu zároveň

vznikají díry, které společně s elektrony tvoří páry, často označované jako excitony. Pokud elektrony a díry včas nenaleznou vhodného příjemce, během několika nanosekund dojde k jejich rekombinaci. Ačkoliv je životnost excitonů jen několik nanosekund, i to je dostačující doba pro iniciaci redoxních reakcí na povrchu katalyzátoru. Excitované elektrony (e^-) mají silný redukční potenciál a díry (h^+) jsou naopak velice silná oxidační činidla. Elektrony a díry reagují se sloučeninami adsorbovanými na povrchu částic fotokatalyzátoru za vzniku reaktivních molekul, jako jsou například hydroxylové ($\bullet\text{OH}$) a superoxidové ($\bullet\text{O}_2^-$) radikály (Obr. 5). Superoxidový radikál může být dále redukován až na peroxid vodíku. Volné radikály jsou schopné rozložit většinu organických polutantů až na jednoduché molekuly, jako je voda nebo oxid uhličitý. Mezi reaktivní formy kyslíku patří kromě hydroxylového a superoxidového radikálu také peroxidový radikál $\text{ROO}\bullet$, hydrogenperoxid ROOH a ozón O_3 . Na povrchu fotokatalyzátoru může tedy docházet k následujícím reakcím [2, 4, 5, 6]:

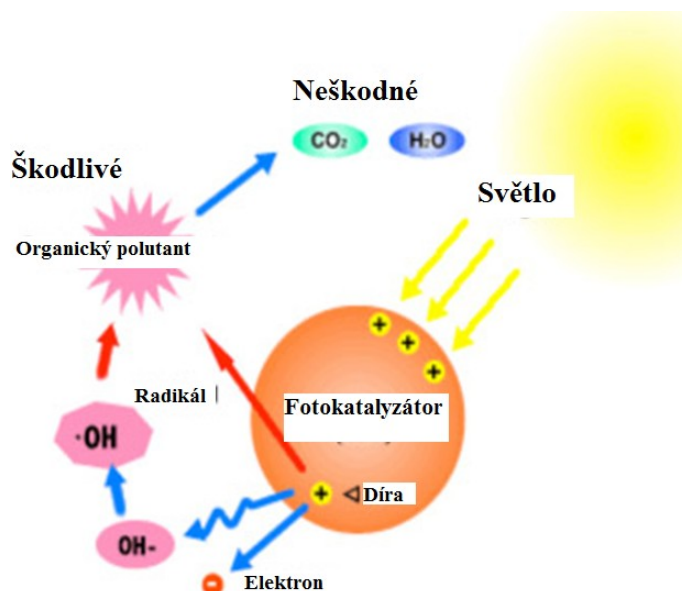
- $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+$
- $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$
- $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^- \rightarrow 2 \bullet\text{OH} + 2 \text{OH}^-$
- $\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$.



Obr. 5: Vznik radikálů na povrchu polovodičového materiálu [2].

Schopnosti fotokatalyzátorů rozkládat a odbourávat organické látky z okolního prostředí se využívá pro fotokatalytické čištění vzduchu a vody (Obr. 6). Navíc fotokatalyzátory syntetizované ve formě tenkých vrstev mohou být použity jako antibakteriální úprava povrchů nebo jako samočisticí a superhydrofilní materiály. Fotokatalyticky generované radikály dokážou reagovat i s živými mikroorganismy, které se na ošetřeném povrchu nacházejí, a jsou pro ně extrémně toxické. Samočisticí vlastnosti

nachází využití např. ve stavebním průmyslu. Na povrchu stavebních materiálů dochází k ulpívání prachu a různých nečistot, které jsou po fotokatalytickém účinkování uvolněné a lehce smývatelné dešťovou vodou. Superhydrofilnost materiálu se vyznačuje tím, že kapičky vody mají velice nízký kontaktní úhel s povrchem materiálu, což způsobí jejich rozptýlení. Superhydrofilní vlastnosti se využívají například při výrobě čelních skel a zpětných zrcátek automobilů, pro které je důležité, aby se nezamlžovaly [2].

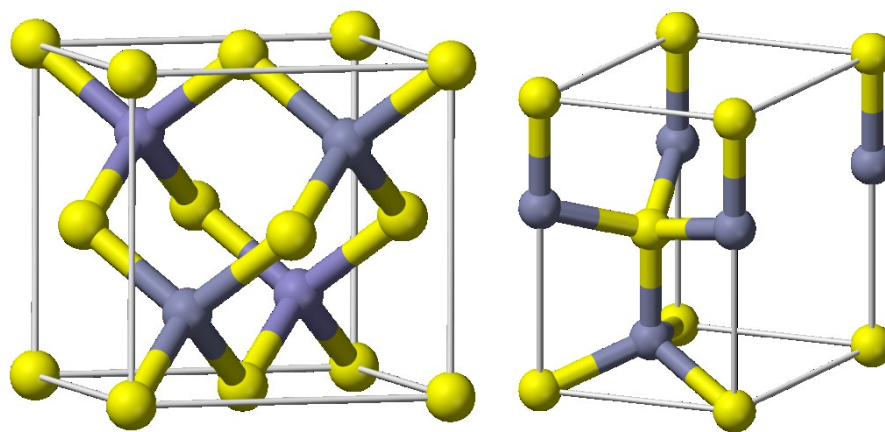


Obr. 6: Schéma fotokatalytického rozkladu organických polutantů [2].

2.3 Sulfid zinečnatý

Sulfid zinečnatý je anorganická sloučenina zinku a síry s chemickým vzorcem ZnS . Čistý sulfid zinečnatý je bílá krystalická látka o molární hmotnosti $M = 97.474 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, která je ve vodě téměř nerozpustná. V přírodě se nejčastěji vyskytuje v minerálu zvaném sfalerit, který je však tmavý až černý, což je způsobeno přítomností různých nečistot [6, 7].

ZnS krystalizuje ve dvou hlavních polymorfních krystalických formách - kubické a hexagonální. Kubická (sfaleritová) modifikace je stálá za nižších teplot, zatímco méně obvyklá hexagonální (wurtzitová) je vysokoteplotní polymorf. K přeměně kubické formy na hexagonální dochází při teplotě okolo $1020 \text{ }^{\circ}\text{C}$ za normálního tlaku. V obou krystalografických soustavách má zinek a síra tetraedrické uspořádání (Obr. 7) [6, 7].



Obr. 7: Polymorfní krystalické formy sulfidu zinečnatého: běžná sfaleritová (vlevo) a méně obvyklá wurtzitová (vpravo) [7].

Zinek a síra jsou v molekule sulfidu zinečnatého spojeny kovalentní chemickou vazbou. Rozdíl elektronegativit těchto chemických prvků je roven 0.75, a proto se jedná o polární kovalentní vazbu. Zinek je 24. nejhojnějším prvkem v zemské kůře, je to pevný a křehký kov s relativně nízkou teplotou tání (420 °C) a řadí se mezi tzv. přechodné kovy. Zinek má silné redukční účinky a na vzduchu se pasivuje, čili reaguje s atmosférickým oxidem uhličitým za vzniku tenké vrstvy na jeho povrchu, která zabraňuje další oxidaci. V kyselém prostředí reaguje s vodou za vzniku vodíku. Zinek $_{30}\text{Zn}$ má elektronovou konfiguraci $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ a má hexagonální těsně uspořádanou krystalovou strukturu. Ačkoliv se zinek řadí mezi přechodné kovy, jeho elektronový orbital d je kompletně zaplněný. Zinek má v molekule ZnS oxidační číslo $+II$, což je jeho jediný přirozený oxidační stav. Pro ionty Zn^{2+} je charakteristická tetraedrická geometrie, která je způsobená sp^3 hybridizací orbitalů. Hybridizací jednoho elektronového orbitalu s a třech orbitalů p vznikají čtyři hybridizované sp^3 orbitály, které jsou energeticky ekvivalentní a které směřují do vrcholů tetraedru. Centrální zinečnatý iont je pak obklopen čtyřmi anionty síry. Síra je nekovový chemický prvek řadící se mezi chalkogeny, který má charakteristickou žlutou barvu. Elektronová konfigurace síry $_{16}\text{S}$ je $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$, z čehož vyplývá, že síře schází dva elektrony pro úplné zaplnění orbitalu p [8, 9].

Sulfid zinečnatý je všestranný polovodičový materiál s širokým zakázaným pásem, který má výbornou chemickou odolnost vůči oxidaci a hydrolýze. Energie zakázaného pásu kubické modifikace ZnS se pohybuje v rozmezí 3.3 - 3.7 eV, zatímco u hexagonální modifikace se tato hodnota pohybuje mezi 3.7 - 3.9 eV. V obou případech se jedná o přímý

zakázaný pás, čili nedochází ke změně hybnosti elektronu. ZnS může být dopován příměsemi k tvorbě polovodiče typu N i P [4, 6].

ZnS je sám o sobě křehký a málo houževnatý materiál, což omezuje jeho aplikační možnosti. Pro překonání tohoto problému může být ZnS integrován do pevné matrice za vzniku kompozitního materiálu. Aby byly výsledné vlastnosti kompozitu co nejlepší, je nutné, aby částice byly připraveny ve formě jemného prášku s uniformním velikostním rozdělením a aby byly v matrici rovnoměrně rozptýleny. Vyšší mechanická pevnost modifikovaného ZnS je praktická nejen pro konečné produkty, ale i ve fázi jeho zpracování. ZnS je navíc netoxický, a tak je jeho použití v tzv. „zelené chemii“ ideální [10].

Sulfid zinečnatý je důležitý a hojně využívaný polovodič s užitečnými optickými vlastnostmi, které ještě lépe vynikají, pokud je ZnS v nanokrystalické formě. Nanokrystalické polovodiče upoutaly v posledních letech značnou pozornost zejména kvůli vysokému měrnému povrchu, vysoké reaktivitě a unikátním elektronickým, optickým a fotoemisním vlastnostem [11, 12].

2.3.1 Příprava sulfidu zinečnatého

Sulfid zinečnatý je pro výzkum velice zajímavá sloučenina, která je intenzivně zkoumána a má široké uplatnění. ZnS, podobně jako oxidy přechodných kovů (např. ZnO), může být úspěšně připraven pomocí mnoha chemických syntéz. Nanočástice ZnS lze připravit řadou metod, které zahrnují precipitační syntézu ve vodných nebo organických médiích, hydrotermální syntézu, mikrovlnnou syntézu, syntézu v pevné fázi, sonochemickou syntézu, sol-gel syntézu, mikroemulzní syntézu či solvotermální syntézu apod. Některé metody, jako například depozice chemických par, vyžadují složité a drahé instrumentální vybavení a často používají toxické sloučeniny. Hydrotermální a solvotermální metody jsou sice levné, avšak se často neobejdou bez organických chemikálií, které jsou velmi nebezpečné pro životní prostředí [4, 10, 13].

ZnS může být syntetizován ve formě částic, tenkých vrstev, drátků a trubiček. Různorodost ve velikosti a tvaru syntetizovaných částic ZnS se odvíjí od metody přípravy. Změnou podmínek, za kterých syntéza probíhá, lze také upravit tvar vznikajících částic. Navíc může být struktura částic dále chemicky modifikována. Pro zvýšení aplikační

účinnosti je možné ZnS lehce modifikovat vložením jiného prvku (hosta) do jeho struktury. Substituce některých prvků namísto Zn, nejčastěji prvků přechodných kovů jako jsou Mn, Cu, Sn, Ni, Cd a Fe, ovlivňuje luminiscenční vlastnosti polovodiče ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra [10].

Optické a elektrické vlastnosti polovodičových nanokrystalů jsou závislé na velikosti, tvaru a složení částic, a proto je důležité hledat metody přípravy, které tyto parametry dokážou kontrolovat. Při syntézách se do roztoku obvykle přidávají činidla, která se adsorbují na povrch nanokrystalů a zabraňují aglomeraci, a tak ovlivňují velikost částic [14].

Časová a materiálová náročnost nebo požadovaná teplota některých syntéz jsou často důvodem hledání a vyvíjení nových, a především jednodušších syntetických metod. Syntézy nanomateriálů by měly být zejména ekonomické a šetrné k životnímu prostředí. Neměly by probíhat za vysokých teplot a být časově náročné [10, 13]. V následujícím textu jsou vybrané metody přípravy nanočástic sulfidu zinečnatého popsány podrobněji.

1) Jednokroková syntéza: První možností přípravy ZnS je jednoduchá syntéza vyznačující se pouze jedinou probíhající chemickou reakcí. Cílem této syntézy bylo zjednodušení přípravy, rychlost syntézy a vysoká výtěžnost. Základem takové syntézy je reakce zinečnaté soli (ZnCl_2 , ZnSO_4) s prekurzorem, který je zdrojem síry (např. Na_2S). Pro kontrolu některých strukturních vlastností může být v průběhu syntézy použit organický stabilizátor. Mezi řízené vlastnosti patří velikost měrného povrchu a s ní související tvar a velikost pórů. Vzniklé částice ZnS mají vysokou čistotu, avšak je potřeba pomocí kalcinace odstranit organické sloučeniny, což vyžaduje další čas a energii. Důležité je zmínit, že pro komerční a průmyslové využití je většinou vhodné se při syntéze vyhnout vysokoteplotním procesům kvůli bezpečnosti a ekonomickým důvodům. Stejně tak se od syntézy požaduje vysoká výtěžnost a kvalita produktu v rozumné cenové výši [10].

2) Sol-gel syntéza: Další způsob přípravy ZnS je zaměřen na metodu sol-gel. Sol je koloidní suspenze pevných jemných částic v kapalině a gel je tuhá pórovitá mřížka, jejíž póry jsou vyplněny kapalinou. Sol-gel metoda se používá k tvorbě pevných materiálů z malých molekul a zahrnuje převod monomerů do koloidního roztoku, který slouží jako prekurzor pro integrovanou síť jednotlivých částic či polymerních řetězců. Výchozí reaktanty této metody se nazývají alkoxidy. U sol-gel syntézy je nutné kontrolovat řadu

parametrů: doba reakce, vliv rozpouštědla, pH roztoku, čas zrání, použité reaktanty a teplota kalcinace. Bylo také zjištěno, že velikost vznikajících částic ZnS i jejich tvar závisí na molekulové hmotnosti dodaného stabilizátoru [10]. Pomocí metody sel-gel se povedlo připravit nanočástice sulfidu zinečnatého z vodných roztoků sulfidu sodného a dusičnanu zinečnatého [15].

3) Hydrotermální syntéza: Hydrotermální syntéza je další metodou, kterou lze úspěšně připravit částice sulfidu zinečnatého. Hydrotermální syntéza obnáší krystalizaci produktu z velmi teplého roztoku. Metoda se zakládá na růstu krystalů, jejichž růst je závislý na rozpustnosti dané sloučeniny v horké vodě při vysokém tlaku, a většinou se odehrává v ocelovém autoklávu, ve kterém je udržován teplotní gradient. Vlivem vysokého tlaku a teploty lze hydrotermálním procesem vytvořit krystalické fáze, které by za normálních podmínek nebyly stabilní. V porovnání s metodami jako epitaxe molekulárním svazkem, depozice organometalických chemických par a napařování asistované laserovým svazkem, které vyžadují často drahé a toxické prekurzory, je hydrotermální metoda levná a nevyžaduje příliš vysoký tlak a teplotu. Při hydrotermální reakci byly použity, jako výchozí prekurzor zinku, chlorid zinečnatý [16], octan zinečnatý [14, 17], dusičnan zinečnatý [4, 18, 19] a síran zinečnatý [11, 20], a jako zdroje síry byly použity především sulfid sodný [4, 14, 16, 20], thiomocovina [11, 19] a thioacetamid [17, 18]. Rovněž byly použity další sloučeniny jako stabilizátory (polyvinylpyrolidon [14, 18], CTAB [21, 22, 23] nebo polyethylen glykol), jejichž úkolem bylo kontrolovat velikost syntetizovaných částic. Povrch nanočástic je totiž velmi reaktivní, a tak je často nutné je stabilizovat vhodnými ligandy, které zabrání jejich agregaci a precipitaci. Hydrotermální syntéza také umožňuje přípravu kompozitních heterostrukturálních materiálů [10, 11].

Experimentálně bylo zjištěno, že přidavkem silného redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného lze kontrolovat množství sírových vakancí ve struktuře ZnS. Přítomnost sírových vakancí způsobila posunutí absorpčního spektra ZnS do viditelné oblasti, což umožnilo fotokatalyzovanou produkci plynného vodíku z vody po osvitě viditelným světlem, bez potřeby dopování ZnS ušlechtilými kovy. Nadbytek sírových vakancí však způsobil mechanický stres ve struktuře ZnS, což způsobilo změnu morfologie a snížení měrného povrchu připravených nanočástic [24].

Nanočástice, kvůli své vysoké povrchové energii, mají tendenci se shlukovat do větších celků. V tomto ohledu byla použita směs dusičnanu lithného a hydroxidu

lithného, která tvoří vysoce viskózní eutektické prostředí zabráňující růstu aglomerátů v průběhu hydrotermální syntézy [4]. Iontové kapaliny na bázi imidazolu byly také využity pro stejný účel [16].

Nanočástice ZnS byly připraveny hydrotermální syntézou z roztoků sulfidu sodného a octanu zinečnatého za přítomnosti CTAB (organický stabilizátor bránící koagulaci). Vzniklé nanočástice se povedlo imobilizovat na montmorillonitu, což je jílový minerál, který sloužil jako pevný a inertní nosič nanočástic ZnS [21, 22, 23].

4) Syntéza v pevné fázi: Dalším efektivním způsobem přípravy ZnS je reakce příslušných prekurzorů v pevné fázi. Za zvýšené teploty, která pro ZnS dosahovala přibližně 1300 °C, reagovala směs pevných prekurzorů za vzniku polykrystalického produktu. Zvýšená teplota je podmínkou pro chod reakce, jelikož za nižších teplot k reakci mezi dvěma solidy v rozumném čase nedochází, avšak vysoká teplota reakce opět oponuje použití této metody v průmyslu. Faktory ovlivňující reakci v pevné fázi jsou reakční podmínky, struktura a měrný povrch reaktantů a jejich reaktivita. Při syntéze byla použita plasma a laser jako zdroje ohřevu [10].

Mechanické mletí je jiný způsob, jak iniciovat chemickou reakci mezi dvěma nebo více solidy. Mechano-chemická syntéza je rychlá metoda s relativně vysokou produkcí, problémem je však amorfni charakter takto připravených částic, což lze vyřešit například kalcinací [25, 26].

5) Mikrovlnná syntéza: Mikrovlnné zahřívání našlo řadu využití v chemickém průmyslu, jako například zahřívání kovových prášků na relativně vysokou teplotu bez potřeby elektrického oblouku. Pomocí mikrovln byly připraveny kovové chalcogenidy reakcí mezi pevnými fázemi a další materiály. Zahřívání je způsobeno interakcí dipólových momentů molekul s vysokofrekvenčním elektromagnetickým vlněním, přičemž voda má vysoký dipólový moment, a proto je ideálním rozpouštědlem pro mikrovlnnou syntézu. Mikrovlnná syntéza je snadná, ekologická a efektivní metoda přípravy velice čistých nanokrystalů za nízké teploty a za rozumnou cenu [5, 17].

Mikrovlnnou syntézou byly připraveny čisté [18, 27], potahované [5, 28] i „core-shell“ [5] nanočástice sulfidu zinečnatého použitím výchozích prekurzorů octanu zinečnatého [5, 27, 28], dusičnanu zinečnatého [18] a thioacetamidu [5, 18, 27, 28]. Potahované

nanočástice ZnS byly pasivovány polymerními sloučeninami, jako jsou polyvinylpyrolidon [5] a polyethylen glykol [28]. Tak zvanou „skořápku“ core-shell ZnS nanočástic tvořil sulfid kademnatý. Účelem syntézy ZnS/CdS core-shell nanočástic bylo zvýšení fotokatalytické aktivity daného materiálu [5]. Také v případě výše zmiňované metody přípravy nanočástic sulfidu zinečnatého byly použity iontové kapaliny, tentokrát na bázi imidových aniontů. Iontové kapaliny jsou dobře rozpustné, nehořlavé a tepelně stabilní. Nepřeberné množství kombinací organických kationtů a anorganických aniontů zajišťuje jejich výbornou selektivitu [27].

6) *Precipitační syntéza:* Precipitační syntéza může probíhat jak ve vodných, tak i v organických prostředích, při které vzniká v roztoku sraženina nerozpustná v daném rozpouštědle. Při této syntéze hraje důležitou roli pH a teplota roztoku, protože silně ovlivňují rozpustnost sraženin. Nanočástice sulfidu zinečnatého byly připraveny chemickou precipitací roztoků chloridu zinečnatého a sulfidu sodného [29] nebo octanu zinečnatého a thioacetamidu [30]. V další práci byl použit kyselý roztok oxidu zinečnatého se sulfidem sodným [12].

7) *Sonochemická syntéza:* Při přípravě nanomateriálů získávají čím dál větší pozornost syntézy nanočástic s využitím ultrazvuku. Pokud jsou roztoky vystaveny silným ultrazvukovým vlnám, dodaná energie je dostatečná pro vznik nanostruktur. Při sonochemické syntéze je v kapalinách uplatňován mechanismus akustické kavitace, který je způsoben ultrazvukem. Kavitace je tvorba, růst a imploze vakuových bublin v kapalině. Kavitační kolaps lokálně vytváří nejen intenzivní tlak a teplotu, ale i rázovou vlnu s destruktivním účinkem na okolní materiál. Rázová vlna je plocha nespojitosti některé fyzikální veličiny [6].

Nanočástice ZnS byly úspěšně připraveny sonochemickou metodou smícháním vodných roztoků octanu zinečnatého a thioacetamidu bez jakýchkoliv surfaktantů [6]. Nanočástice ZnS se rovněž povedlo sonochemicky připravit v suspenzi oxidu zinečnatého a sulfidu sodného [31].

8) *Mikroemulzní syntéza:* Mikroemulzní technika je ideální pro přípravu nanočástic anorganických sloučenin v kapalně fázi. Mikroemulze je termodynamicky stabilní, transparentní a izotropní kapalina obsahující velice malé kapičky vody, které jsou rozptýlené v kontinuální fázi. Rozptýlené a nemísitelné kapalně fáze jsou pak stabilizovány

pomocí surfaktantů a slouží jako malé reaktory. Nicméně produkty připravené touto technikou jsou často málo krystalické, a proto vyžadují následnou kalcinaci. Hydrotermální metoda je široce využívána v přípravě nanomateriálů, protože umožňuje dobrou krystalizaci produktů i za nízkých teplot a tlaků. Zmíněná práce kombinuje obě techniky dohromady. V prvním kroku byl připraven roztok cetrimonium bromidu (CTAB), cyklohexanu a butanolu a také vodné roztoky dusičnanu zinečnatého a sulfidu sodného. Všechny roztoky byly pečlivě smíchány a nechaly se zrát za pokojové teploty. Ze vzniklého precipitátu byl odstraněn CTAB. Vzniklý precipitát byl poté převeden do autoklávu, ve kterém byla syntéza nanočástic ZnS hydrotermálně dokončena [32].

2.3.2 Využití sulfidu zinečnatého

Nanočástice sulfidu zinečnatého mají významné elektrické a optické vlastnosti, které jsou oproti makroskopickým částicím unikátní. Nanostrukturovaný ZnS má vysoký index lomu a je transparentní pro infračervenou a viditelnou část spektra, a proto je využíván při výrobě solárních článků, optických senzorů, laserů, infračervených oken a čoček, fotoluminiscenčních a elektroluminiscenčních zařízení, fotokatalyzátorů, diod či displejů. Nanočástice sulfidu zinečnatého mohou sloužit také jako chemické detektory (monitorování kvality ovzduší, aktivní obaly potravin) [4, 10, 28].

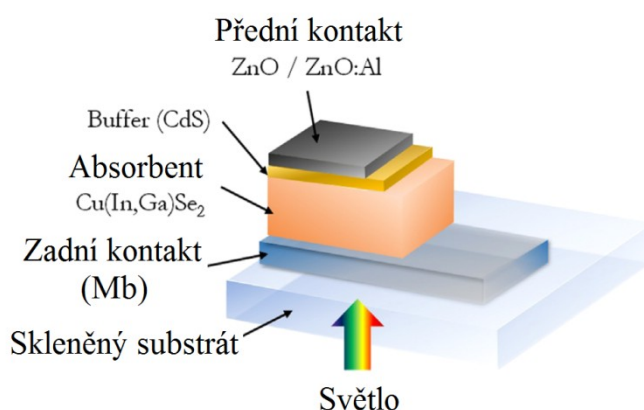
Sulfid zinečnatý, jakožto polovodič, je hojně užívaným materiálem pro elektronická a optická zařízení, jako jsou například solární články. Solární panely jsou sestaveny z fotovoltaiických článků, které bývají složeny z polovodičových i organických sloučenin, a jejich funkcí je pohlcení energie slunečního záření a přeměna této energie na energii elektrickou. Vznik a uvolňování volných elektronů z ozařovaného materiálu vysvětluje fotoelektrický efekt [10].

Spotřeba elektrické energie neustále stoupá a její produkce je stále založená na neobnovitelných zdrojích. Proto je hledání alternativních zdrojů energie, které by byly obnovitelné a šetrné k životnímu prostředí, čím dál důležitější. Perspektivní a obnovitelné zdroje energie jsou právě solární články, které přeměňují solární energii na energii elektrickou. Problémy, se kterými se solární články potýkají, je míra účinnosti přeměny energie a také složitost a cena výrobního procesu [10].

Obecně se solární článek skládá z aktivní části, jejímž úkolem je absorpce slunečního záření a přeměna energie, zatímco pasivní část se používá pro zvýšení aktivity nosičů

elektrického náboje nebo pro zpomalení jejich rekombinace. Nanostrukturovaný ZnS má podobné vlastnosti jako tradiční polovodiče (TiO_2 , CdS, ZnO) a je intenzivně využíván při výrobě nových solárních článků, jako jsou například barvivem senzibilizované solární články nebo tenkovrstvé solární články na bázi Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS). Na rozdíl od konvenčních silikonových solárních článků obsahují senzibilizované solární články (SSC) různé materiály, a proto vyžadují rozumnou rovnováhu mezi injektáží příslušných nosičů, jejich transportem a rekombinací. Pro vytvoření této rovnováhy je potřeba nalézt správnou kombinaci materiálů a zajistit tak co největší účinnost přeměny energie. Jako anody pro SSC se převážně používají polovodičové sloučeniny s širokým zakázaným pásem, jako jsou TiO_2 , ZnO a SnO_2 . Tyto polovodiče mohou mít porézní strukturu, a tím pádem i velký specifický povrch, což umožňuje barvivo se snadněji adsorbovat. Zároveň jejich vodivostní pás je správně energeticky zarovnán s nejnižšími neobsazenými molekulovými orbitály a nejvyššími obsazenými molekulovými orbitály. Tyto vlastnosti zmíněných polovodičů pak zajišťují efektivní příspěvek elektronů do solárního článku. Bylo pozorováno, že pohyblivost elektronů ZnO ve formě nanodrátku byla větší než u nanočástic TiO_2 , avšak i přesto byla celková účinnost solárního článku založeného na ZnO menší. Nízká účinnost článku byla způsobena rekombinací elektronů s daným barvivem nebo s redoxním elektrolytem. Dalším problémem byla špatná chemická stabilita nanostrukturovaného ZnO v přítomnosti kyselého barviva. Barvivo obsahovalo karboxylové skupiny $-\text{COOH}$, které rozkládaly ZnO za vzniku zinečnatého komplexu, který bránil transportu elektronů z barviva do ZnO. Pro zlepšení účinnosti solárních článků bylo potřeba použít nové struktury a materiály, což vedlo k využití kovových sulfidů, zejména CdS a ZnS. Nanokrystalický CdS a ZnS byl použit jako fotoanoda pro solární články senzibilizované barvivem, ale jejich účinnost byla příliš nízká v porovnání s ostatními solárními články. Proto byly připraveny heterostruktury, jako například nanokrystaly CdSe pokryté vrstvou ZnS nebo kombinace ZnS s jiným kovovým sulfidem či oxidem, které vykazovaly vysokou fotoluminiscenci a měly srovnatelnou účinnost přeměny energie. Ukázalo se, že kompozit ZnS/ZnO vylepšil vlastnosti solárních článků, avšak jejich účinnost byla stále relativně nízká kvůli špatné adsorpci barviva. Byly proto syntetizovány potahované nanodrátky ZnO/ZnS („core/shell“), které potlačovaly rekombinaci elektronů na rozhraní elektrolytu a anody a také umožňovaly barvivo se lépe adsorbovat, což bylo důsledkem zvýšeného specifického povrchu nanodrátků. Nanostrukturovaný ZnS našel rovněž využití, v kombinaci s redukováným grafen oxidem, jako levnější náhrada platinových elektrod pro SSC [10].

Jedním z nejperspektivnějších tenkovrstvých solárních článků s vysokou účinností je solární článek na bázi Cu(In,Ga)Se_2 , zkráceně CIGS (Obr. 8). Má relativně složitou strukturu poskládanou z kovových, polovodičových a slitinových vrstev, které jsou umístěny mezi kontakty. Mezi předním kontaktem a absorbujícím komponentem se nachází tzv. „buffer“ vrstva, jejímž účelem je kompenzovat nesouvislý tok elektronů, a tak optimalizovat energetický výstup solárního článku. Tuto úlohu obvykle zastává polovodič typu N s širokým zakázaným pásem, v tomto případě je uveden sulfid kadmia. Problémem je však obtížná depozice CdS vrstvy a také vysoká cena a toxicita kadmia. Jako přijatelná náhrada za CdS by mohl sloužit právě sulfid zinečnatý, který má podobné fyzikální a elektrické vlastnosti [10].



Obr. 8: Struktura solárního článku CIGS [10].

Nanočástice ZnS mohou být použity i jako elektrochemické detektory nebezpečných sloučenin, které mají vysokou detekční citlivost. Takovou sloučeninou je například hydrazin. Hydrazin je kapalná látka, která je široce využívána v různých oborech a je nedílnou součástí například farmaceutického a fotografického průmyslu, pesticidů, palivových článků nebo raketových pohonných hmot. Avšak hydrazin je neurotoxický a karcinogenní, a proto je nezbytné dbát zvýšené opatrnosti při jeho používání. Proto byl připraven hydrazinový senzor na bázi nanočástic ZnS potažený polymerem, který úspěšně detekoval i velmi malá množství hydrazinu [28].

Sulfid zinečnatý bývá také používán jako polovodičový fotokatalyzátor sloužící k fotodegradaci polutantů ve vodním prostředí, anebo k fotoredukci toxických kovových iontů. Přítomnost organických a toxických polutantů ve vodních médiích je hlavní hnací silou aplikovaného výzkumu, který se zabývá remediací životního prostředí. Většina těchto kontaminantů se vyskytuje v odpadních průmyslových vodách, avšak lze je nalézt i v pitných vodách. Jsou velmi nebezpečné pro okolní prostředí kvůli své toxicitě

a rezistenci vůči přirozeným rozkladným procesům. Mezi hlavní polutanty kontaminující vodu patří barviva pocházející z odpadních surovin textilního, papírenského a kožedělného průmyslu. Výbornou ekonomickou a ekologickou alternativou pro remediaci odpadních vod je heterogenní fotokatalýza a jak již bylo zmíněno výše, sulfid zinečnatý je výborný fotokatalyzátor [4, 6].

V neposlední řadě se ZnS využívá jako běžný bílý pigment a po smíchání se síranem barnatým tvoří tzv. litopon, který se používá v průmyslu nátěrových hmot nebo při výrobě papíru, plastu či keramiky [7].

2.3.3 Fotokatalytické vlastnosti sulfidu zinečnatého

Fotokatalytická aktivita polovodičových materiálů může být kontrolována 3 klíčovými faktory: (1) absorpcí světla polovodičem, (2) rychlostí redoxních reakcí způsobených elektrony a děrami a (3) mírou a rychlostí rekombinace nosičů náboje. Tyto faktory jsou závislé zejména na krystalové struktuře, na velikosti a topografii částic daného polovodiče. Struktura polovodiče se odvíjí od způsobu syntézy a reakčních podmínek. Závislost chování částic na změně jejich velikosti se projeví nejvýrazněji, pokud jsou částice zmenšeny na úroveň nanoměřítko, čili když jsou připraveny nanočástice o velikosti menší než 100 nm. Nanočástice mají velký povrch v poměru k jejich vnitřnímu objemu, což jim umožňuje adsorbovat větší množství substrátu v porovnání s makročásticemi. Vysoký měrný povrch nanočástic rovněž zvyšuje jejich reaktivitu a tedy i redoxní potenciál při fotokatalýze [5].

Ideální fotokatalytický materiál by měl být dlouhodobě stabilní, mít vysokou účinnost a rovněž by měl efektivně využívat solární energii k pohánění fotokatalytického procesu. Využití slunečního záření fotokatalyzátorem umožňuje vytvořit způsob čištění vody, který je jednoduchý, robustní, snadno aplikovatelný a levný. Foto-oxidační reakce navíc obvykle probíhají u povrchu katalyzátoru, a tak lze předpokládat, že adsorpční charakteristiky fotokatalyzátorů budou hrát významnou roli při fotokatalytickém procesu [5].

Bylo zjištěno, že dopováním fotokatalyzátorů některými kovovými ionty a depozicí některých organických či anorganických materiálů na povrch polovodičových nanočástic lze zvýšit jejich fotoaktivitu. Větší stabilitu fotokatalyzátoru lze zajistit rozptýlením polovodičových nanočástic na povrch polymerního nosiče nebo spojením dvou různých polovodičů do podoby "core-shell" částic [5].

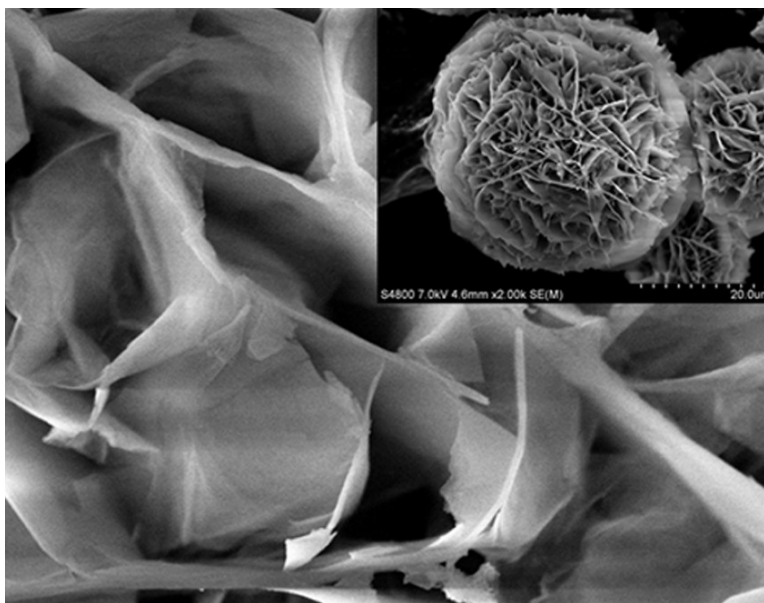
Fotokatalyzovaná produkce vodíku: Sulfid zinečnatý je jedním z nejvíce zkoumaných fotokatalyzátorů, protože je po ozáření schopen velmi rychle vytvořit páry elektron-díra (excitony) a rovněž dokáže pod UV zářením produkovat vodík v relativně vysoké míře. ZnS však nereaguje na viditelné záření z důvodu širokého zakázaného pásu (~ 3.6 eV). Byly provedeny experimentální práce za účelem rozšíření absorpčního spektra sulfidu zinečnatého do viditelné oblasti tím, že byl ZnS dopován ionty přechodných kovů (např. Au, Ni, Cu), avšak syntéza takového kompozitního materiálu byla často značně obtížná. Dalším aspektem, který může zvýšit množství absorbovaného světla fotokatalytickým materiálem, jsou povrchové defekty. Místa povrchových defektů mohou sloužit také jako místa pro adsorpci látek, které by bránily rekombinaci světlem indukovaných excitonů na rozhraní adsorbátu a fotokatalyzátoru (adsorbentu). Avšak příliš velké množství povrchových defektů má právě opačný účinek, což by snížilo fotokatalytickou aktivitu materiálu. Dalšími poruchami, které jsou krystalům vlastní a které ovlivňují jejich fyzikální a chemické vlastnosti, jsou tzv. vakance, čili chybějící atomy v uzlové poloze krystalové mřížky. Teoretické zkoumání ukázalo, že vakance atomů síry (S vakance) mohou snížit velikost zakázaného pásu sulfidu zinečnatého, a proto Wang Gang *et al.* (2015) syntetizovali a charakterizovali ZnS s kontrolovaným množstvím S vakancí a dosáhli tak dobré, viditelným světlem fotokatalyzované produkce H_2 bez použití ušlechtilých kovů jako dopantů [24].

Potenciál vodíku nahradit fosilní paliva zaujal širokou veřejnost zejména kvůli problémům, jako jsou neustále rostoucí celosvětová poptávka energie a environmentální znečištění. V současnosti je však produkce vodíku silně závislá právě na fosilních palivech. Po objevení fotokatalyticky indukované produkce H_2 pomocí TiO_2 byla fotokatalýza žádoucím způsobem výroby H_2 , který by byl zároveň ekonomický a šetrný k životnímu prostředí. Od té doby byl objeven bezpočet fotokatalyzátorů, které vykazovaly vysokou aktivitu při štěpení vody. Avšak většina těchto fotokatalyzátorů je aktivních pouze pod ultrafialovým zářením (UV), které je ve slunečním záření zastoupeno zhruba jen ze 4 %, což je pro praktické využití nevýhodné [24].

Čistý ZnS se chová jako typický přímý polovodič (při přeskoku nosiče elektrického náboje mezi pásy nedochází ke změně jeho hybnosti), který neabsorbuje viditelné světlo. Přidáním silného redukčního činidla $NaBH_4$ lze redukovat zinečnaté ionty Zn^{2+} až na jejich základní formu (Zn^0), a aby byla zachována rovnováha elektrického náboje v krystalové mřížce, došlo ke tvorbě S vakancí. Tyto vakance následně zapříčinily absorpci viditelného

záření vzorkem, která lze kontrolovat dodaným množstvím NaBH_4 při syntéze ZnS . Se zvyšujícím se obsahem vakancí se rovněž měnilo zabarvení sulfidu zinečnatého ze světlého na tmavší [24].

Důležitý faktor ovlivňující fotokatalytickou aktivitu všech fotokatalyzátorů je velikost specifického (měrného) povrchu. Dusíková adsorpční izoterma ukázala, že vzorky ZnS obsahovaly mezopóry v rozsahu od 10 do 90 nm a také že určité množství přidaného tetrahydridoboritanu sodného zvětšilo specifický povrch ZnS (Obr. 9). Větší množství NaBH_4 však způsobilo dekompozici syntetizovaných mikrokuliček sulfidu zinečnatého [24].

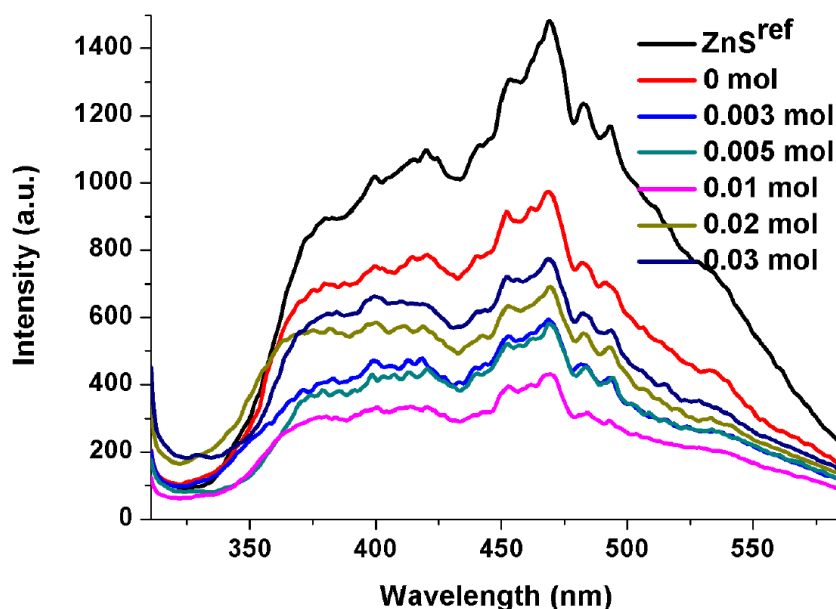


Obr. 9: SEM snímek porézního sulfidu zinečnatého [24].

Vzorky ZnS připravené za přítomnosti zmíněného redukčního činidla vykazovaly fotokatalytickou aktivitu při osvětlení viditelným světlem a míra aktivity byla sledována množstvím produkovaného vodíku. Fotoaktivita ZnS se nezmenšovala ani po 7 hodinách ozařování, přičemž vzorky připravené užitím rozdílných množství NaBH_4 produkovaly rozdílná množství H_2 . Nejlepších výsledků dosáhly vzorky, ke kterým bylo přidáno 0.01 mol NaBH_4 . Dodáním většího množství redukčního činidla došlo ke snížení fotokatalytické aktivity, což nasvědčovalo tomu, že nadbytek S vakancí zapříčinil tvorbu nechtěných rekombinačních center pro generované nosiče elektrického náboje [24].

Úspěšná a hlavně účinná separace světlem indukovaných dvojic elektron-díra je základem dobrého fotokatalytického materiálu. Efektivním prostředkem pro odhadnutí schopnosti vzorku separovat tyto elektrické nosiče je fotoluminiscence. Referenční vzorek

sulfidu zinečnatého, jenž byl syntetizován bez použití redukčního činidla NaBH_4 , vykazoval nejvyšší intenzitu fotoluminiscenční emise (Obr. 10), což indikuje rychlou rekombinaci nosičů. Naopak intenzita fotoluminiscence byla nejnižší u vzorků s přidavkem 0.01 mol NaBH_4 , potvrzující předpoklad, že se S vakance mohou stát místem pro rekombinaci elektronů a děr [24].



Obr. 10: Fotoluminiscenční spektrum syntetizovaných vzorků [24].

Fotokatalyzované odbourávání polutantů: Fotokatalytická oxidace organických a biologických molekul je jednou z nejúčinnějších metod pro zmírnění negativních dopadů škodlivých odpadních materiálů na životní prostředí a pro odbourávání toxických polutantů ve vodních médiích. Fotokatalytický způsob čištění odpadních vod je upřednostňován na základě výhod, jako jsou rychlý oxidační proces, vysoká účinnost a rovněž nedochází k formování polycyklických molekul. Výslednými produkty fotokatalýzy jsou pouze malé a jednoduché molekuly, jako jsou oxid uhličitý a voda. Důležitým kritériem pro fotodegradaci organických sloučenin je skutečnost, že redoxní potenciál dvojice OH^\cdot a $\bullet\text{OH}$ ($\text{OH}^\cdot = \bullet\text{OH} + e^-$; $E^0 = -2.8 \text{ V}$) je menší než šířka zakázaného pásu polovodiče. Hydroxylový radikál, který vzniká oxidací adsorbované vody nebo hydroxylových skupin, je hlavním oxidantem rozkládajícím polutanty. Při degradaci organických sloučenin dochází k tvorbě menších molekul, přičemž koncové produkty jsou především voda a oxid uhličitý [5].

Fotokatalytická aktivita fotokatalyzátorů se obvykle vyhodnocuje na základě odbourávání organických barviv z roztoku. Organická barviva mohou mít kationtový i aniontový charakter, a proto je fotoaktivita katalyzátoru závislá na pH roztoku. Povrch

částic sulfidu zinečnatého je nabit kladně v kyselém prostředí a záporně v zásaditém prostředí. Adsorpce molekul barviva na povrch fotokatalyzátoru může být ovlivněna elektrostatickými silami. Dalšími parametry, které ovlivňují efektivitu fotokatalýzy, jsou množství fotokatalyzátoru, koncentrace barviva a teplota roztoku [5, 6].

2.3.4 Toxicita sulfidu zinečnatého

Rozvoj nanotechnologií je doprovázen zvýšenou produkcí a aplikací nanomateriálů v mnoha různých průmyslových odvětvích. Následkem tohoto rozmachu je únik těchto nanomateriálů do životního prostředí. Proto je toxicita nanočástic vůči lidskému zdraví a životnímu prostředí stále otevřenou a hodně diskutovanou problematikou.

Nanočástice jsou sice velmi malé, ale i přesto jsou schopny výrazně ovlivnit člověka i životní prostředí. Víme, že jejich toxicitě přispívá právě jejich velikost, která z nich tvoří silně reaktivní částice. Samozřejmě, jako u všech ostatních látek, je pro toxicitu důležité chemické složení, koncentrace a způsob, jakým přijde do styku s organismem či buňkou. U materiálů jako jsou nanočástice je však potřeba tyto toxikologické aspekty rozšířit o morfologii a charakter povrchu nanočástice. Pokud se jedná o kovové nanočástice, je nutné brát v potaz také rozpustnost konkrétních kovových iontů [33].

Nanočástice sulfidů kovů mají výborné vlastnosti a jejich použití nabízí spoustu výhod, avšak jejich uvolňování do okolního prostředí v nadměrném množství může způsobit vážné problémy. Ačkoliv je zinek mikrobiogenní prvek nezbytný pro správné fungování lidského organismu, ve větším množství může být škodlivý až smrtelný. Volné zinečnaté ionty v roztoku jsou vysoce toxické pro rostliny, bezobratlovce a pro některé ryby [34].

Mechanismy toxicity nanočástic sulfidu zinečnatého závisí zejména na interakcích mezi nanočásticemi a biomolekulami. Asi nejvíce diskutovaným mechanismem toxicity sulfidu zinečnatého je oxidační stres, který má přímou souvislost s generací reaktivních forem kyslíku, jako jsou hydroxylové nebo superoxidové radikály. Další toxické mechanismy jsou spuštěny po nitrobuněčném uvolnění Zn^{2+} iontů. Uvolněné ionty mohou významně narušit chemickou rovnováhu buňky a způsobit tak i buněčnou smrt. Zinečnaté ionty mohou také reagovat s biomolekulami uvnitř buňky, a tak pozměnit jejich funkci nebo strukturu, což může vést až ke kompletní inaktivaci dané molekuly [33].

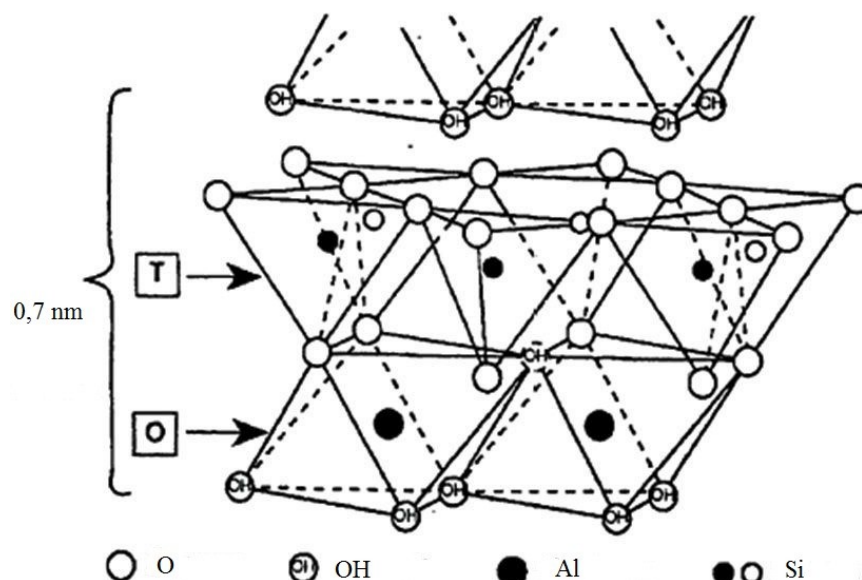
Vzhledem k velikosti nanočástic je pro organismus značně těžké tyto polutanty odstranit. Jelikož je obrana proti nanočásticím dosti složitá, je nezbytné se soustředit na možnosti, jak nanočástice zachytit a zabránit tak jejich úniku do okolního prostředí. Jednou z možností, která se nabízí, je ukotvení nanočástic na vhodné matici, která by však nepotlačovala jejich unikátní vlastnosti. Jílové minerály v tomto ohledu nemají konkurenci, protože jsou levné, všudypřítomné, lehce získatelné a zároveň netoxické a chemicky stabilní. Některé jílové minerály i relativně ochotně přijímají atomy a molekuly do své mezivrstevní struktury [33, 34].

2.4 Kaolinit

Kaolinit je jílový minerál patřící do skupiny minerálů serpentinu-kaolinu. Kaolinit je hlavní složkou kaolinu a vzniká zvětráváním živcových hornin. Kaolín je bílá, jílová hornina, bohatá na kaolinit, která je vhodná pro výrobu porcelánu, keramiky, papíru, žáruvzdorných materiálů, gumy, keramických a skleněných vláken, PVC plastů atd. Kaolinit má v různých kaolínových ložiscích různě uspořádanou strukturu a velikost částic. Kaolinit bývá doprovázen podstatně menším množstvím illitu, montmorillonitu a halloysitu [35].

Kaolinit je 1:1 vrstevnatý dioktaedrický jílový minerál, který je tvořen jednou oktaedrickou a jednou tetraedrickou sítí (Obr. 11). Chemický vzorec tohoto minerálu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Jednotlivé vrstvy jsou na sebe vázány relativně slabou vodíkovou vazbou, což způsobuje měkkost tohoto minerálu a dobrou štěpnost podél bazálních rovin. Oktaedrická a tetraedrická síť společně vytvářejí vrstvu o tloušťce 0.7 nm s triklinickou krystalizační symetrií. Krystaly kaolinitu v obvyklých případech vykazují pravidelnou hexagonální symetrii [35, 36, 37].

Minerály skupiny serpentinu-kaolinu patří mezi planární fylosilikáty a obecně je lze rozdělit na trioktaedrické a dioktaedrické. Mezi hlavní zastupitele trioktaedrických minerálů serpentinu-kaolinu patří lizardit, amesit a cronstedtit. Mezi dioktaedrické 1:1 fylosilikáty patří především tři různé polytypy kaolinu: kaolinit, dickit a nakrit. Mezi dioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu se řadí také planární halloysit, který je z krystalochemického hlediska velmi podobný kaolinitu až na molekulární vodu, kterou má v mezivrstvích [35].

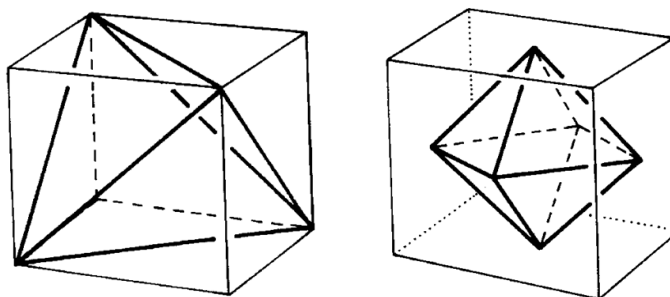


Obr. 11: Struktura kaolinitu složená z tetraedrické (T) a oktaedrické sítě (O) [38].

Jílové minerály jsou hlavní součástí jílu. Jíl je přírodní, jemně zrnitý materiál, který při styku s vodou nabývá plastický charakter a po vysušení nebo vypálení ztvdne. Jílové minerály jsou rovněž schopné podstupovat procesy, jako jsou exfoliace a delaminace. Exfoliace a delaminace jsou si velice podobné s tím rozdílem, že při delaminaci vznikají jednotlivé silikátové vrstvy, zatímco při exfoliaci dochází ke vzniku menších agregátů tvořených několika silikátovými vrstvami. Exfoliované a delaminované jílové minerály lze připravit tzv. interkalací. Při interkalaci dochází k vpravení atomů, molekul nebo iontů do mezivrstevního prostoru jílového minerálu. Interkalace úzce souvisí s hydratací jílového minerálu, při které se do mezivrství minerálu navazují molekuly vody. Interkalaci a hydrataci nejnanežji podléhají tzv. bobtnavé jílové minerály, mezi které patří především smektity a vermikulity [35, 36].

2.4.1 Struktura kaolinitu/planárních fylosilikátů

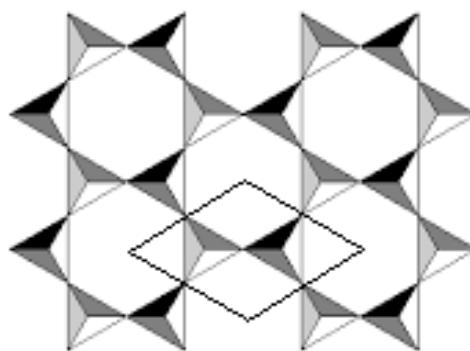
Silikátové vrstvy jsou složeny z tetraedrů a oktaedrů, které po vzájemném spojení tvoří tetraedrické a oktaedrické sítě. Jedná se o tzv. koordinační polyedry a jsou znázorněny na obrázku 12. Koordinační tetraedry a oktaedry obsahují ve svém středu centrální kationt, jenž je obklopen nejčastěji kyslíkovými a hydroxylovými anionty. Mezi obvyklé centrální kationty tetraedrů patří Si^{4+} , Al^{3+} nebo Fe^{3+} a ve středech oktaedrů bývají ionty Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} atd. [35].



Obr. 12: Grafická ukázka tetraedru (vlevo) a oktaedru (vpravo) [39].

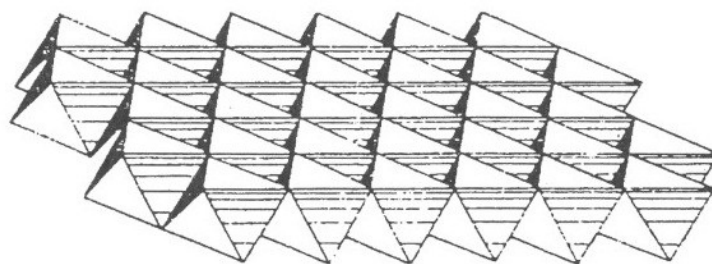
Tetraedrické a oktaedrické sítě spolu sdílí anionty a dohromady vytváří spojitě dvojrozměrně periodické vrstvy. Vrstvy jsou mezi sebou propojeny systémem vodíkových vazeb nebo skupinami kationtů a jako celek tvoří základní strukturní jednotku. Prostor mezi dvěma vrstvami je označován jako mezivrství [35].

Tetraedrická síť: Tetraedrická síť vzniká propojením tří tzv. bazálních kyslíků, které se nacházejí ve vrcholech sousedících tetraedrů. Čtvrtý kyslík, označovaný jako apikální, směřuje kolmo na rovinu tetraedrické sítě. Pro lepší představu je spojení tetraedrů znázorněno na obrázku 13, na kterém lze dobře vidět hexagonální symetrii. Jak již bylo zmíněno, v tetraedrech může být centrální kationt křemíku substituován jinými kovovými kationty. Různé kationty mají rozdílné iontové poloměry, a proto je substituce v tetraedrech spojena se vznikem mechanického pnutí ve vrstvách. Z toho důvodu není substituce hliníku za křemík v silikátových strukturách větší než 50 %. Toto pravidlo platí pro většinu fylosilikátů [35].



Obr. 13: Tetraedrická síť (pohled zhora) [35].

Oktaedrická síť: Oktaedry v oktaedrické síti sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu svých hran. Oktaedry jsou ve fylosilikátové struktuře orientovány tak, že anionty tvoří dvě rovnoběžné roviny, mezi kterými se nachází rovina kationtů (viz Obr. 11 a 14) [35].

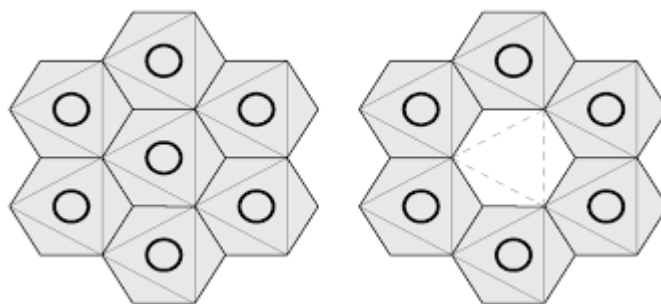


Obr. 14: Síť propojených oktaedrů [35].

Centrální pozice oktaedrů mohou být obsazeny stejnými kationty (homooktaedrická síť), různými kationty (heterooktaedrická síť), anebo mohou být neobsazené. Na základě obsazenosti centrálních pozic kationty lze oktaedrické sítě klasifikovat na:

- trioktaedrické sítě,
- dioktaedrické sítě [35].

Trioktaedrické sítě mají všechny oktaedrické pozice obsazeny kationty, zatímco u dioktaedrické sítě je jedna ze tří sousedních oktaedrických pozic vakantní (Obr. 15) [35].



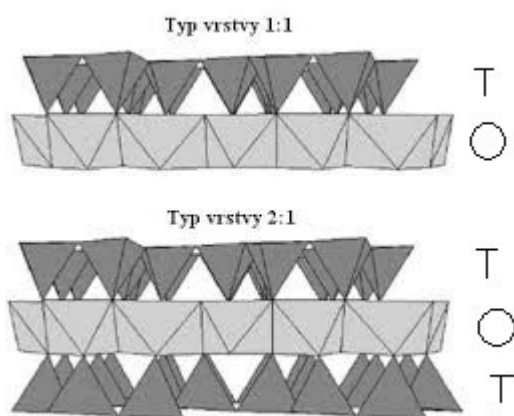
Obr. 15: Znáznornění trioktaedrické (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) [35].

Spojení tetraedrických a oktaedrických sítí: Ve fylosilikátech obecně dochází ke spojení buď dvou tetraedrických sítí, anebo jedné tetraedrické s oktaedrickou sítí. Dvě tetraedrické sítě mohou být propojeny přes bazální kyslíky. Vazba mezi sítěmi je zprostředkována kationty, které spolu s kyslíky tvoří koordinační polyedry. Pokud jsou kationty hydratované, pak mezi sítěmi vzniká vodíková vazba. Zatímco nehydratované kationty jsou s bazálními kyslíky vázány iontově [35].

Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě je umožněno sdílením roviny kyslíkových atomů, přičemž vazba má charakter kovalentní polární vazby. Má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů, jedná se tzv. vrstvu 1:1. Pokud k oktaedrické síti přiléhají dvě tetraedrické sítě, hovoří se o vrstvě 2:1. Vrstvy typu 2:1 jsou dohromady spojeny dvěma rovinami kyslíkových atomů. Vrstvy 1:1 a 2:1

(Obr. 16) vytváří strukturální podjednotky, které se vyskytují ve všech fylosilikátech. Z toho důvodu jsou vrstvy 1:1 a 2:1 jedním ze znaků, podle kterých se jílové minerály klasifikují [35].

Ve všech případech spojení oktaedrických a tetraedrických sítí se předpokládá, že jsou vrstvy na sebe kladeny ve směru kolmém k vrstvám. Mezi jednotlivými vrstvami se v periodických strukturách pravidelně vyskytuje tzv. mezivrství. Vrstva společně s mezivrstvím pak tvoří základní strukturální jednotku fylosilikátu, která je popsána krystalochemickým vzorcem [35].



Obr. 16: Typy vrstev vznikající spojením oktaedrické (O) a tetraedrické sítě (T) [36].

3 Experimentální část práce

3.1 Příprava vzorků sulfidu zinečnatého

Předmětem výzkumu této práce byla optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic sulfidu zinečnatého prostřednictvím hydrotermální syntézy bez jakékoliv další úpravy či modifikace. Cílem také bylo, aby celý laboratorní proces byl jednoduchý, ekonomický a šetrný k životnímu prostředí.

Pro syntézu vzorků ZnS byly použity následující výchozí prekursorzy: chlorid zinečnatý (bezvodý, Lach-Ner, s.r.o., Česká republika), octan zinečnatý (dihydrát, Sigma-Aldrich s.r.o., Česká republika), sulfid sodný (bezvodý, Fisher Scientific, spol. s.r.o., Česká republika), cetrimonium bromid (VWR International s.r.o., Česká republika) a kaolinit KKAf (LB MINERALS, Česká republika). Výchozí složky nebyly žádným způsobem dále upravovány.

V rámci experimentální práce bylo celkem připraveno 12 vzorků, přičemž každý vzorek byl syntetizován za jiných podmínek. Hlavními výchozími látkami při přípravě sulfidu zinečnatého byly chlorid zinečnatý a sulfid sodný. V některých případech byl chlorid zinečnatý zaměněn za octan zinečnatý. Polovina těchto vzorků byla připravena za přítomnosti stabilizačního činidla cetrimonium bromidu (CTAB). Cetrimonium bromid je organická sloučenina, jejímž účelem bylo zabránit růstu krystalů a jejich agregaci. V průběhu syntézy byl rovněž ke dvěma vzorkům přidán jílový minerál kaolinit, který měl sloužit jako netoxická a inertní matrice pro ukotvení částic ZnS. Vzorky ZnS obsahující kaolinit byly označeny jako KAS_1 a KAS_2. Vzorky bez kaolinitu nesly označení ZnS_1 až ZnS_10.

Ačkoliv byly všechny vzorky připraveny rozdílným způsobem, měly všechny syntézy několik společných kroků. Syntézy probíhaly v kádinkách, ve kterých byly vodné roztoky daných prekursorů smíchány. Roztoky byly po celou dobu syntézy neustále míchány a udržovány na konstantní teplotě 100 °C. Výsledné precipitáty byly odstředěny, promyty destilovanou vodou a vysušeny při 100 °C.

Mezi klíčové parametry hydrolytické reakce, které byly v průběhu experimentu kontrolovány, patří:

- molární koncentrace výchozích reaktantů,
- molární poměry výchozích reaktantů,
- časová náročnost syntézy,
- přítomnost nebo absence CTAB,
- přítomnost nebo absence kaolinitu.

Reakční podmínky pro jednotlivé vzorky sulfidu zinečnatého připravených hydrotermální syntézou jsou shrnuty v tabulce 1.

Tab. 1: Reakční podmínky provedených syntéz.

| Vzorek | c_1 ZnCl₂ // (CH₃COO)₂Zn | c_2 Na ₂ S | c_3 CTAB | Molární poměr $c_1 : c_2 : c_3$ | Délka syntézy [hod] | Přítomnost KKAF |
|--------|---|----------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------|
| ZnS_1 | 1 M | 1 M | - | 1 : 1 | 5 | NE |
| ZnS_2 | 0.5 M | 0.5 M | 0.5 M | 1 : 1 : 1 | 5 | NE |
| ZnS_3 | 0.5 M | 1 M | - | 1 : 2 | 5 | NE |
| ZnS_4 | 0.5 M | 1 M | 1 M | 1 : 2 : 2 | 5 | NE |
| ZnS_5 | 0.25 M | 1 M | - | 1 : 4 | 5 | NE |
| ZnS_6 | 0.5 M | 2 M | - | 1 : 4 | 1 | NE |
| ZnS_7 | 0.5 M | 2 M | 1 M | 1 : 4 : 2 | 1 | NE |
| ZnS_8 | 3.2 mM | 12.8 mM | 12.8 mM | 1 : 4 : 4 | 1 | NE |
| ZnS_9 | 12.8 mM | 25.6 mM | 25.6 mM | 1 : 2 : 2 | 2.5 | NE |
| ZnS_10 | 0.5 M | 1 M | - | 1 : 2 | 2.5 | NE |
| KAS_1 | 0.5 M | 1 M | - | 1 : 2 | 4 | ANO |
| KAS_2 | 0.5 M | 1 M | 1 M | 1 : 2 : 2 | 2.5 | ANO |

3.2 Charakterizace vzorků sulfidu zinečnatého

V následující kapitole jsou uvedeny metody pro charakterizaci připravených vzorků sulfidu zinečnatého. Morfologie, velikost a schopnost adsorpce ZnS částic na povrch kaolinitu byly sledovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Struktura, fázové složení a velikost krystalitů byly vyhodnoceny pomocí rentgenové

práškové difrakční analýzy (XRPD). Fotokatalytická aktivita (FA) sloužila k vyhodnocení kvality syntetizovaných vzorků a jejich potenciálu pro využití jakožto fotokatalyzátorů. Účinnost fotokatalýzy byla určena spektrometricky na základě odbourávání organického barviva z roztoku pod ultrafialovým (UV) zářením. Zmíněné metody byly rovněž nezbytné pro optimalizaci laboratorního postupu přípravy ZnS.

3.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Snímky byly pořízeny skenovacími elektronovými mikroskopy PHILIPS XL-30, JEOL JSM-5510 a Hitachi SU6600 v režimu sekundárních elektronů. Mikroskop PHILIPS XL-30, který se nachází v Centru nanotechnologií VŠB - TUO, dosahuje maximálního urychlovacího napětí 30 kV a je rovněž vybaven rentgenovým energiově-disperzním spektrometrem. Aby při měření nedocházelo k nabíjení vzorků, byly před analýzou naprášeny zlatem. Obrazová analýza a kontrola velikosti částic byla provedena přímo ze SEM snímků v programu Microscope Control.

3.2.2 Rentgenová prášková difrakční analýza

Difrakční záznamy práškových ZnS vzorků byly naměřeny na rentgenovém práškovém difraktometru Bruker D8 Advance. Difraktometr je vybaven pozičně citlivým detektorem Vantec a kobaltovou rentgenovou lampou CoK_α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Zařízení pracuje v Bragg-Brentanové uspořádání. Měření vzorků proběhlo v rozmezí difrakčních úhlů $5 - 81^\circ$. Fázové složení vzorků bylo vyhodnoceno v programech DiffraC Plus Basic a EVA, do kterých je integrovaná referenční databáze PDF-2 Release 2014. Z difrakčních záznamů byly rovněž vypočteny velikosti krystalitů L_C připravených vzorků.

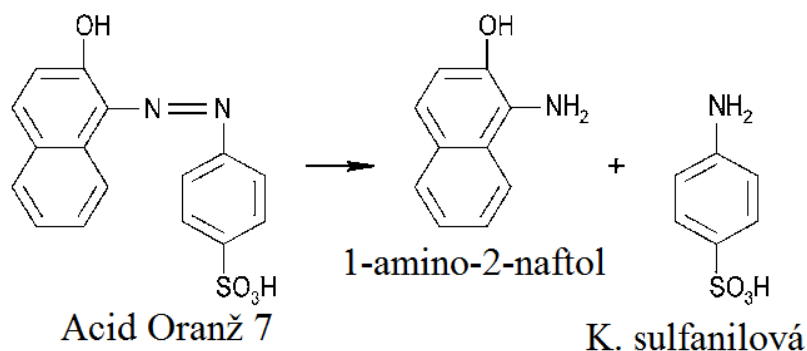
3.2.3 Metoda pro stanovení fotokatalytické aktivity

Fotokatalytická aktivita byla určena rozkladem organického azobarviva Acid Oranž 7 (AO7) v roztoku o přesně dané koncentraci. Je-li molekula barviva v blízkosti povrchu fotokatalyzátoru, dochází vlivem světla k jejímu odbourávání. Organické barvivo slouží jako modelový kontaminant, který má simulovat znečištění ve vodním prostředí.

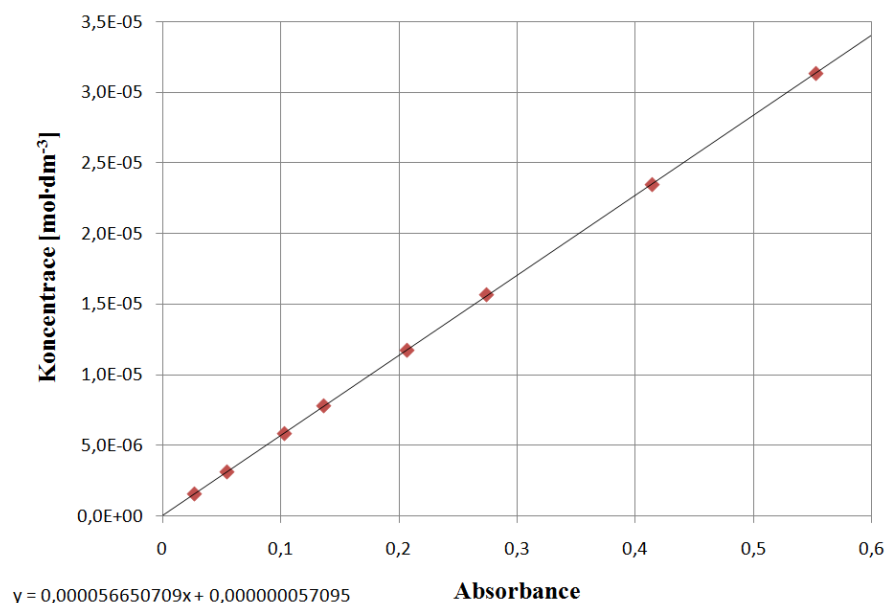
Pro dosažení větší přesnosti měření je potřeba určit vlnovou délku záření, při které má dané barvivo nejvyšší absorpční. Z absorpčního spektra AO7 lze zjistit, že má absorpční maximum při vlnové délce 485 nm. Toto maximum je způsobeno dvojnou vazbou mezi dvěma atomy dusíku v azoskupině nacházející se v molekule barviva. Dvojná vazba se při fotodegradaci štěpí jako první a vzniklé meziprodukty vykazují minimální

absorbanci při 485 nm (Obr. 17). Tato vlastnost umožňuje přímé spektrometrické měření koncentrace barviva AO7 v roztoku [34]. Pro přesné stanovení fotokatalytické aktivity bylo potřeba sestavit kalibrační křivku, která je na obrázku 18. Na základě kalibrace lze vypočítat koncentraci barviva c z naměřené absorbance vzorků A podle rovnice:

$$c = 5.66507 \cdot 10^{-5} A + 5.70954 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$



Obr. 17: Rozklad azoskupiny v molekule AO7 [40].



Obr. 18: Kalibrační křivka pro azobarvivo Acid Oranž 7.

Pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity byly připraveny testovací vzorky, které obsahovaly 50 mg fotokatalyzátoru, 65 ml destilované vody a 5 ml vodného roztoku AO7. Suspenze byla nejprve jednu hodinu míchána za temna proto, aby bylo dosaženo adsorpční rovnováhy mezi barvivem a katalyzátorem. Po uplynutí jedné hodiny byla malá část vzorku odebrána, zfiltrována a označena jako vzorek 1H. Aby nedošlo ke zkreslení výsledků, byl vzorek 1H opětovně umístěn do tmy. Do zbývající části vzorku byla

ponořena UV lampa na dalších 60 minut. Suspenze byla neustále míchána, čímž bylo zajištěno rovnoměrné ozáření a efektivní kontakt povrchu fotokatalyzátoru s roztokem barviva. Ozářený vzorek byl označen jako 1H/1H, jenž byl rovněž zfiltrován.

Při vyhodnocování fotokatalytické aktivity je nutné znát šířku zakázaného pásu E_g testovaného fotokatalyzátoru. Sulfid zinečnatý může mít E_g v rozpětí 3.3 - 3.9 eV, což odpovídá vlnovým délkám 376 a 318 nm. Z toho důvodu byla použita UV lampa vyzařující na vlnové délce 254 nm.

Na závěr byly změřeny absorbance neozářených (A_0) a ozářených (A_1) vzorků pomocí dvoupaprskového UV-VIS spektrofotometru CINTRA 303 při vlnové délce 480 nm. Výsledná fotoaktivita syntetizovaných vzorků je tedy dána úbytkem barviva AO7 po ozáření UV světlem, která je vztažena k počáteční koncentraci barviva ve vzorku 1H. Účinnost fotokatalytického procesu (FA) byla kvantifikována dle následující rovnice:

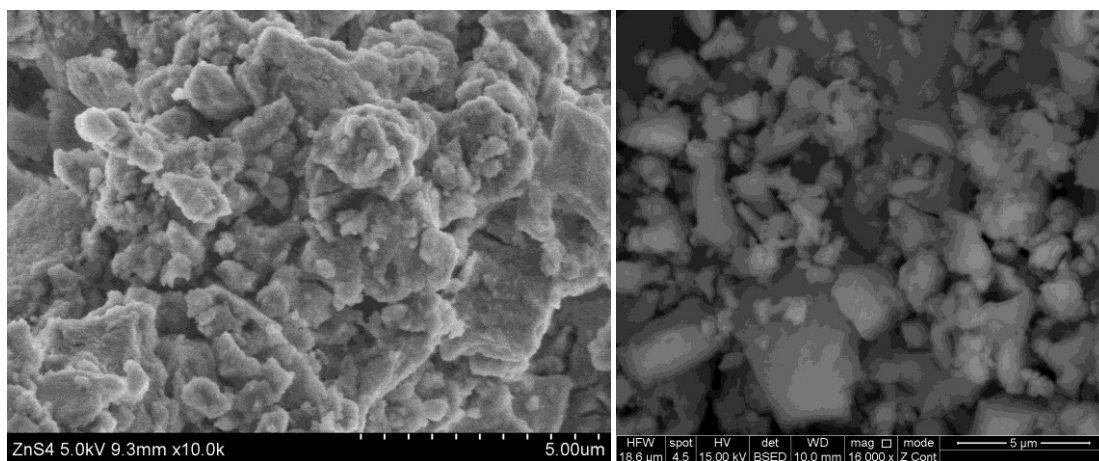
$$FA = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \cdot 100 \% .$$

3.3 Výsledky charakterizace vzorků sulfidu zinečnatého

3.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie

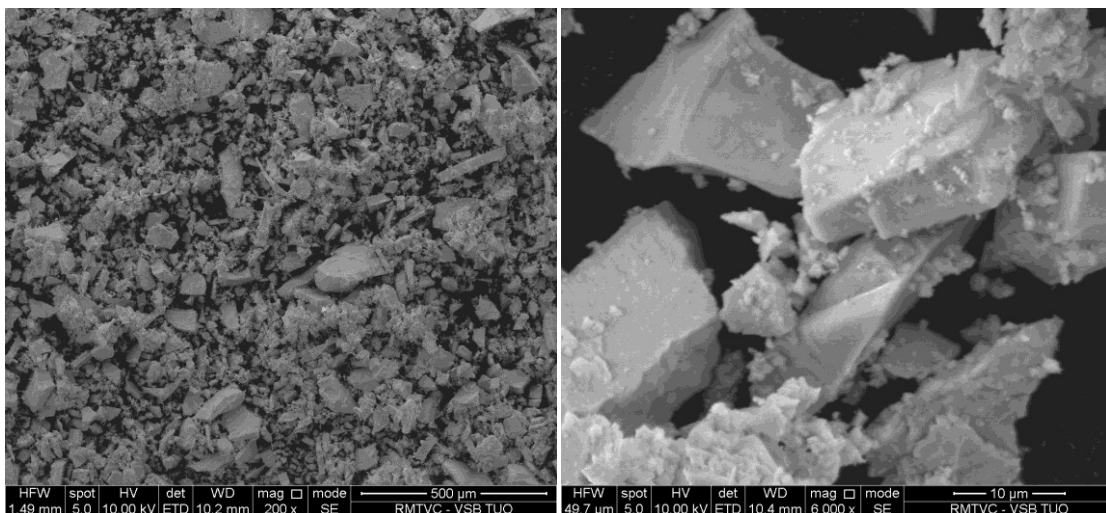
Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla pozorována morfologie a velikost připravených částic sulfidu zinečnatého. Snímky vzorků obsahujících kaolinit poskytly informaci o adsorpci ZnS částic na povrchu minerálu. SEM snímky všech připravených vzorků, které z důvodu dosažení větší přehlednosti nejsou zahrnuty v této kapitole, jsou uvedeny v příloze A.

Na obrázku 19 jsou snímky vzorků ZnS_4 a ZnS_10. Vzorek ZnS_4 byl připraven z roztoků chloridu zinečnatého a sulfidu sodného. Syntéza vzorku ZnS_4 rovněž probíhala za přítomnosti stabilizačního činidla CTAB a její délka byla 5 hodin. Na straně druhé, syntéza vzorku ZnS_10 proběhla bez přídavku CTAB a z roztoků octanu zinečnatého a sulfidu sodného. Navíc byla délka syntézy vzorku ZnS_10 poloviční. Navzdory těmto rozdílům se morfologie částic obou vzorků zásadně nelišila. Tvar částic ZnS byl nepravidelný a často měly ostré hrany. Ve skutečnosti se morfologie částic ZnS v průběhu celé experimentální práce výrazně neměnila.



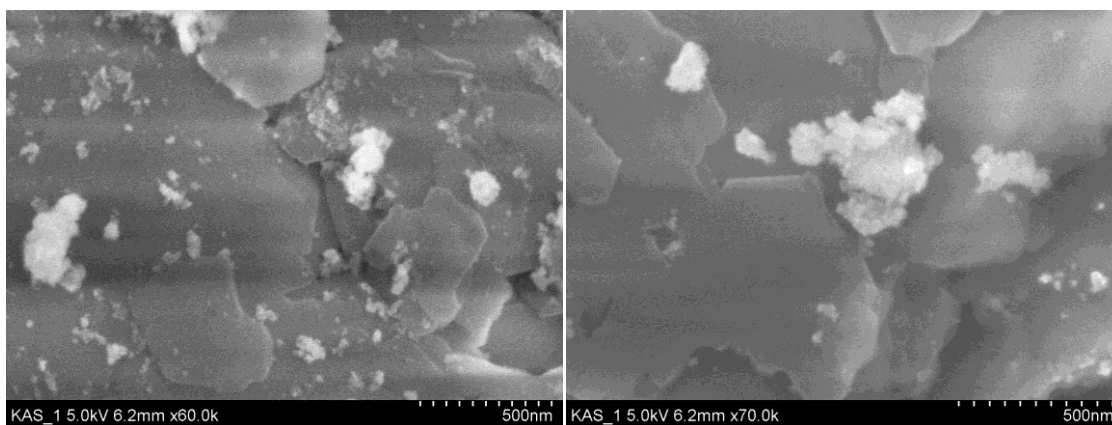
Obr. 19: SEM snímky vzorku ZnS_4 (vlevo) a vzorku ZnS_10 (vpravo).

Ve všech vzorcích byly přítomny i relativně velké částice dosahujících velikosti přibližně 50 μm . Mikrokrystaly ZnS se vyskytovaly i ve vzorcích, které byly syntetizovány za přítomnosti CTAB, který měl jejich růst zastavit. Jako příklad je uveden vzorek ZnS_9, jenž se nachází na obrázku 20. Vpravo na obrázku 20 lze pozorovat, že byly úspěšně připraveny i nanočástice ZnS, které byly adsorbovány na povrchu větších částic. Pro získání menších částic by bylo zapotřebí provést dodatečné úpravy syntetizovaných částic nebo výrazněji změnit postup celého laboratorního procesu.



Obr. 20: Vzorek ZnS_9.

Na obrázku 21 je SEM snímek vzorku KAS_1, který kromě sulfidu zinečnatého obsahoval také kaolinit. Na obrázku 21 lze zřetelně vidět charakteristické kaolinitové destičky, na kterých jsou zachyceny nanočástice sulfidu zinečnatého. Množství adsorbovaných částic ZnS však není příliš velké.



Obr. 21: Vzorek KAS_1.

3.3.2 Rentgenová prášková difrakční analýza

Práškové difrakční záznamy všech vzorků byly naměřeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance v rozmezí difrakčních úhlů $2\theta = 5 - 81^\circ$. Velikosti krystalitů byly vypočteny z difrakčních záznamů podle Scherrerovy rovnice.

Na obrázku 22 jsou uvedeny difrakční záznamy ZnS vzorků, ke kterým nebyl v průběhu syntézy přidán cetrimonium bromid (CTAB) ani kaolinit. Difrakční analýza u těchto pěti vzorků potvrdila, že se podařilo připravit fázově čistý sulfid zinečnatý. Difrakční záznamy obsahují tři difrakční maxima, kterým odpovídají krystalografické roviny (h k l): (1 1 1), (2 2 0) a (3 1 1), jenž náleží sfaleritové (S) krystalové modifikaci sulfidu zinečnatého.

Na obrázku 23 jsou vykresleny difrakční záznamy ZnS vzorků, které byly syntetizovány za přítomnosti organického CTAB. Z obrázku je patrné, že ZnS vzorky opět krystalizovaly v kubické sfaleritové formě (S). Výjimkou je vzorek označený jako ZnS_8, jehož difrakční záznam je zcela odlišný. Syntéza sulfidu zinečnatého byla v tomto případě neúspěšná. Důvodem byla pravděpodobně skutečnost, že výchozí roztoky prekurzorů byly příliš zředěné. V červeném difrakčním záznamu na obrázku 23 se proto objevují píky náležící především cetrimonium bromidu. Tvar difrakčních píků je jednotvárnější u vzorků připravených s CTAB.

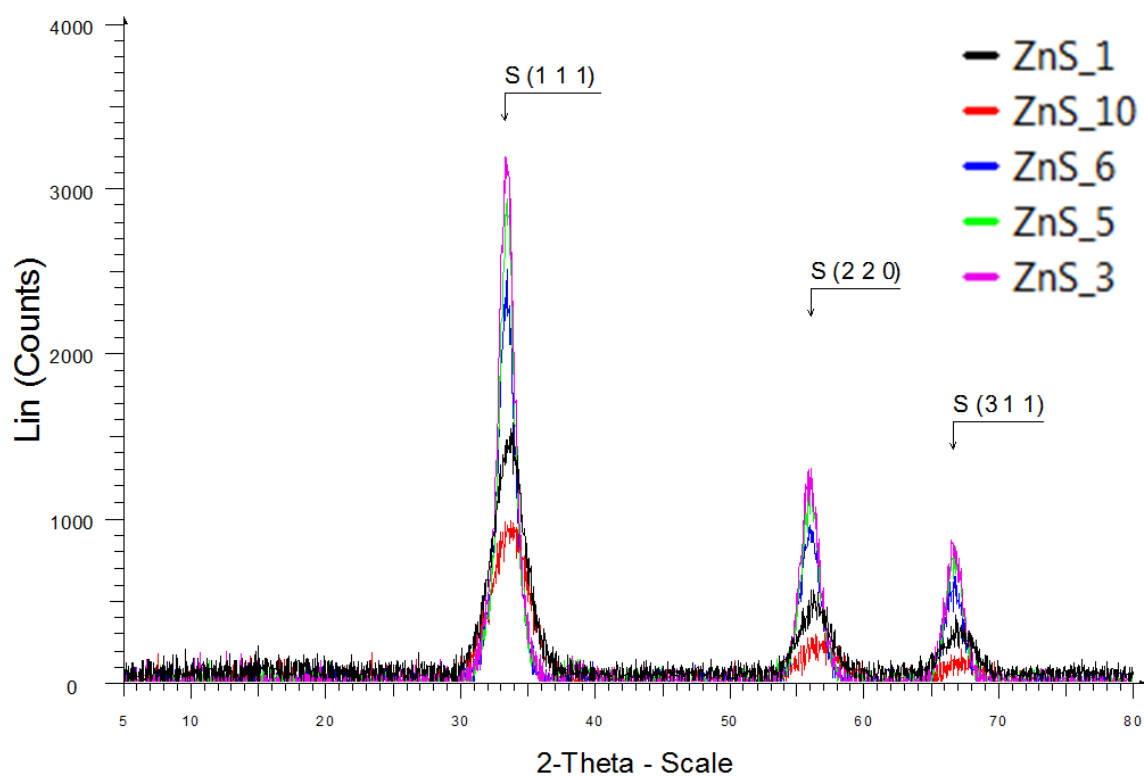
V difrakčním záznamu vzorku KAS_1, který je na obrázku 24, se kromě sfaleritu (S) objevily tři další fáze: kaolinit (K), muskovit (M) a křemen (Q). Muskovit a křemen jsou typickými příměsemi, které doprovázejí čistý kaolinit v kaolinu KKAF.

Na obrázku 25 se nachází vyhodnocený difrakční záznam vzorku KAS_2. Difrakční analýza opět prokázala přítomnost kaolinitu (K), muskovitu (M) a křemene (Q). Sulfid zinečnatý byl ve vzorku také obsažen, ale tentokrát ve wurtzitové podobě (W). V oblasti $2\theta = 32 - 35^\circ$ dochází k překrytí difrakčních píků sfaleritové a wurtzitové modifikace ZnS. Na základě této difrakční linie je proto nemožné rozlišit, zda se jedná o fázi (S) nebo (W). Ve vzorku KAS_2 dále došlo téměř k úplnému vymizení reflexe (2 2 0) a (3 1 1). Naopak v oblastech $2\theta = 10 - 12^\circ$ a $2\theta = 20 - 22^\circ$ byly detekovány difrakční píky, které se ve vzorku KAS_1 vůbec nevyskytovaly. Nové píky se nacházely těsně za muskovitem, přičemž se meziovinná vzdálenost snížila přibližně o 0.4 Å (podle Braggovy rovnice). Muskovit je draselný druh slídy s proměnlivým množstvím příměsí sodíku. Podle literatury je iontový poloměr draslíku 1.38 Å a iontový poloměr sodíku je 1.02 Å [41]. Rozdíl iontových poloměrů sodíku a draslíku relativně dobře odpovídá pozorovanému posunu difrakčních píků. Při přípravě vzorku KAS_2 byl použit prekurzor sulfid sodný v nadbytku. Na základě těchto poznatků lze usoudit, že při syntéze vzorku KAS_2 došlo ve struktuře muskovitu k částečné kationtové výměně iontů K^+ za Na^+ . Bohatší na sodíkové kationty je minerál paragonit (P), což je slída příbuzná muskovitu. Na obrázcích 24 a 25 jsou pro přehlednost označeny pouze nejintenzivnější difrakční píky, avšak určeny jsou všechny.

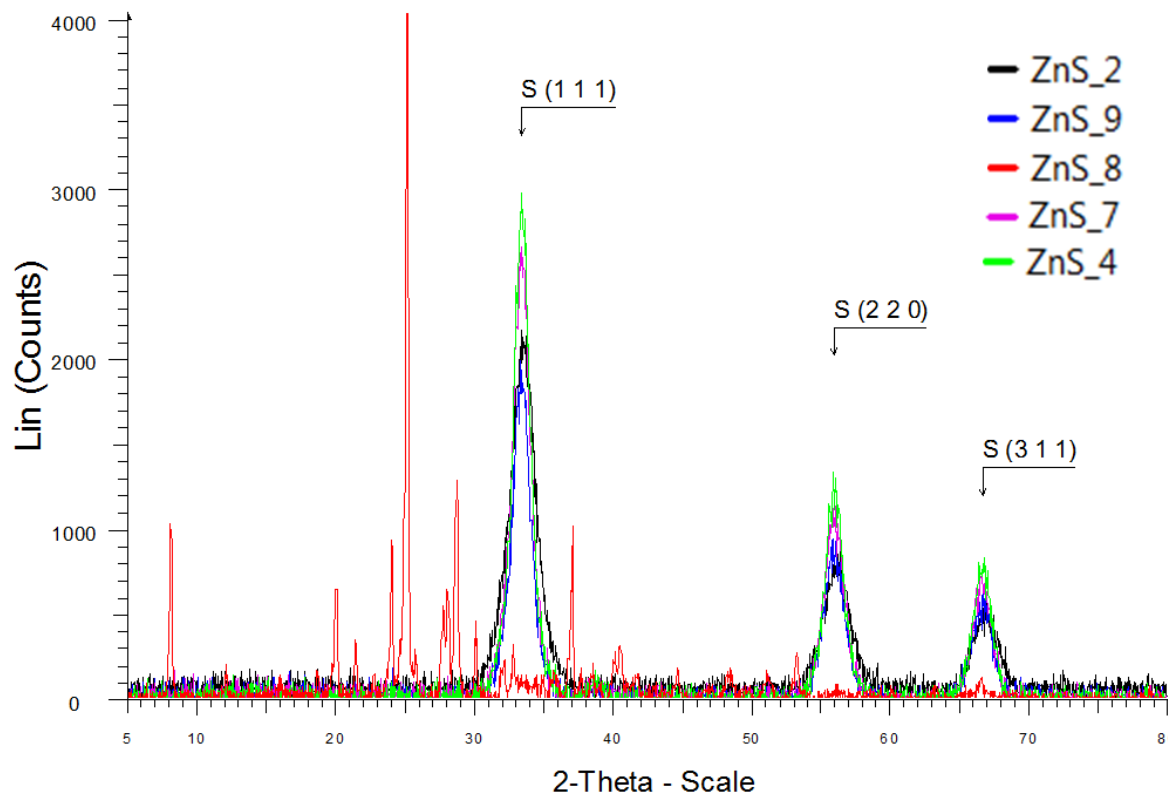
Velikosti krystalitů L_C sulfidu zinečnatého jsou uvedeny v tabulce 2. Velikost krystalitu byla stanovena z difrakční linie (1 1 1) v oblasti úhlu $2\theta = 28.801 - 39.042^\circ$ podle Scherrerovy rovnice. Jako standard byl použit hexaborid lanthanu. Se snižující se velikostí krystalitu se snižovala i intenzita difrakčních píků.

Tab. 2: Velikost krystalitu L_C připravených vzorků.

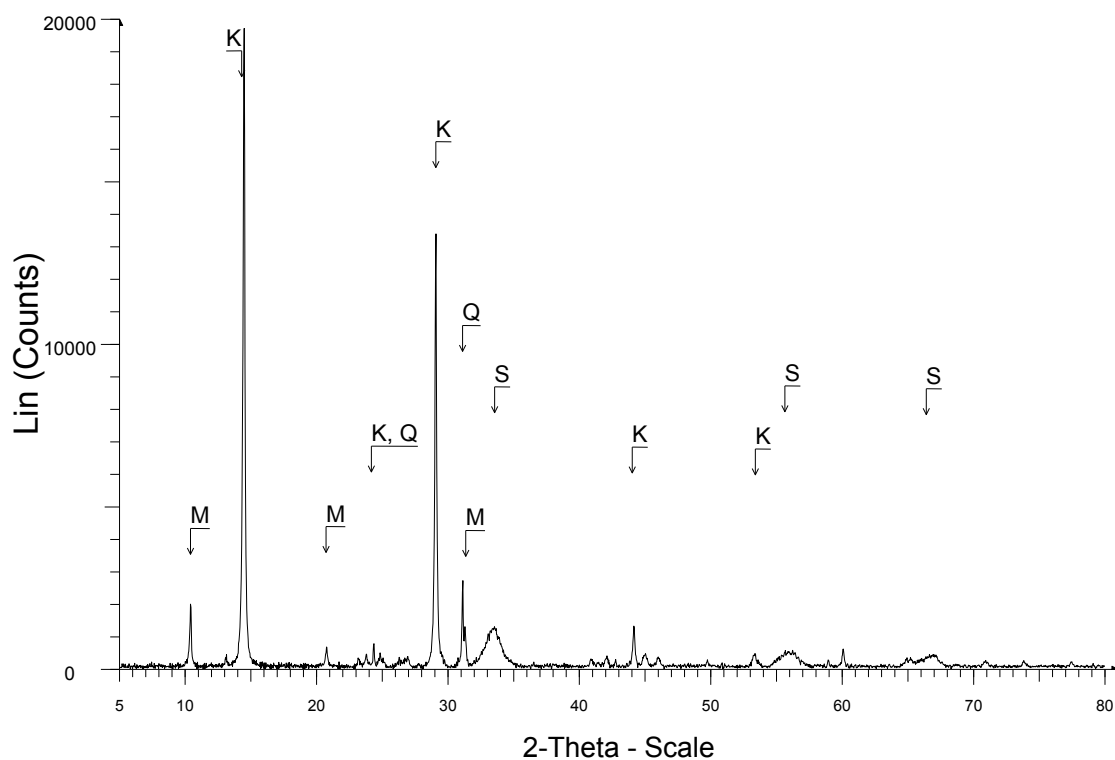
| Vzorek | L_C [Å] | Vzorek | L_C [Å] |
|--------|-----------|--------|-----------|
| ZnS_1 | 38.9 | ZnS_6 | 72.4 |
| ZnS_2 | 50.1 | ZnS_7 | 70.3 |
| ZnS_3 | 76.9 | ZnS_8 | - |
| ZnS_4 | 76.8 | ZnS_9 | 67.2 |
| ZnS_5 | 77.9 | ZnS_10 | 29.1 |
| KAS_1 | 48.3 | KAS_2 | 50.4 |



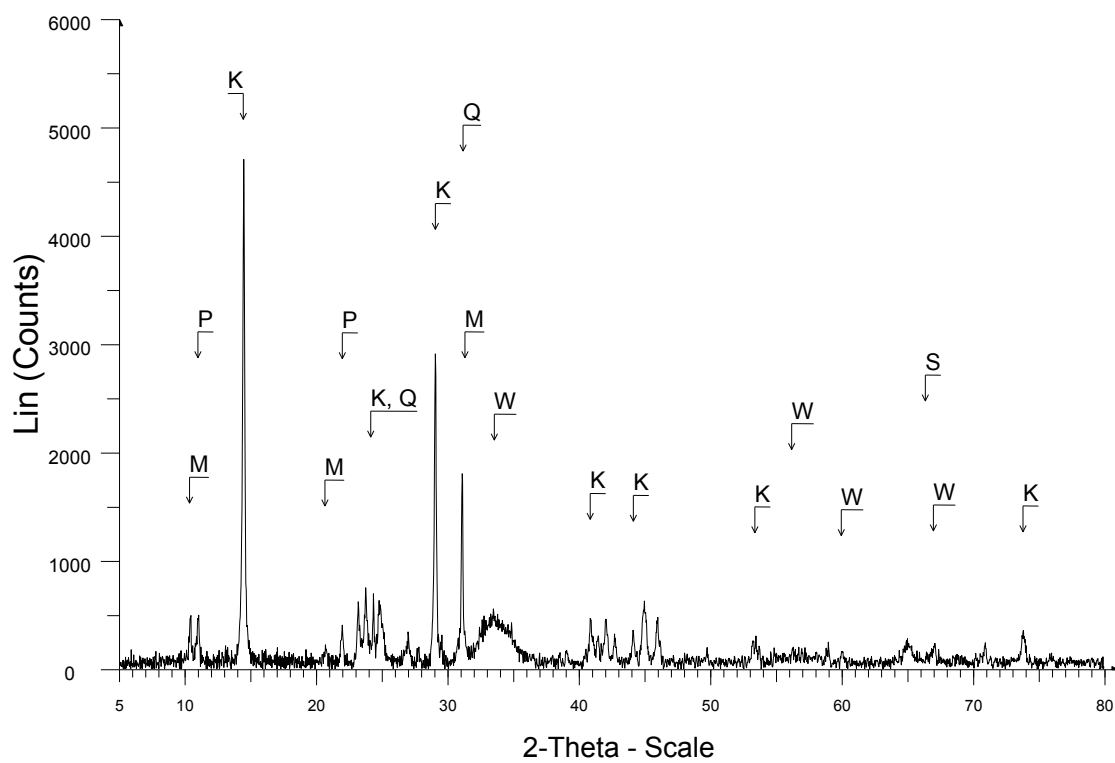
Obr. 22: Práškové difrakční záznamy ZnS vzorků připravených bez CTAB.



Obr. 23: Práškové difrakční záznamy ZnS vzorků připravených s CTAB.



Obr. 24: Práškový difrakční záznam vzorku KAS_1.



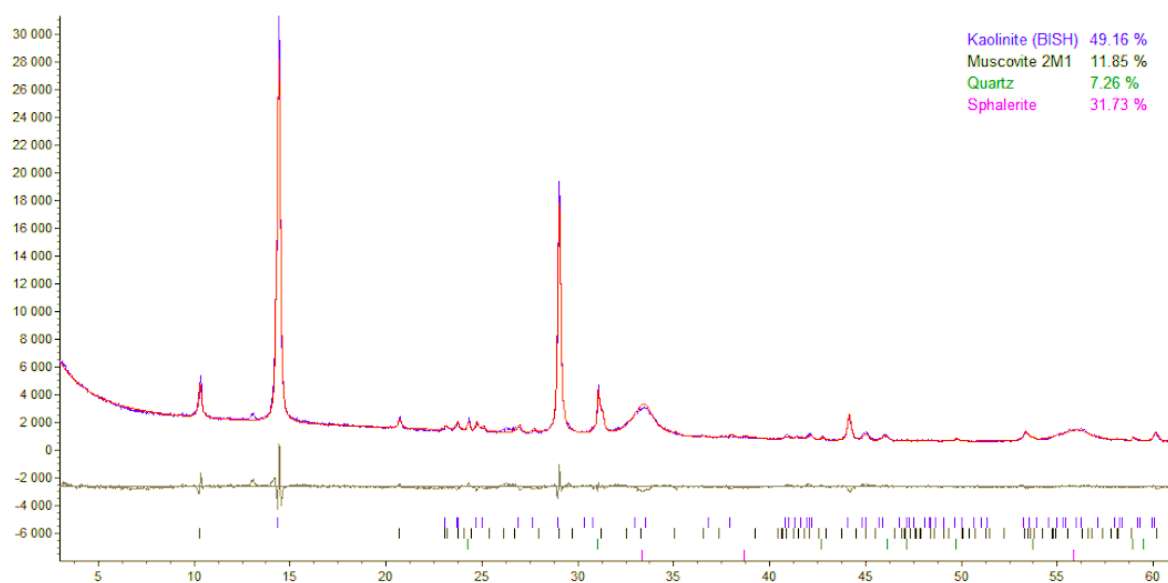
Obr. 25: Práškový difrakční záznam vzorku KAS_2.

Difrakční píky náležící ZnS jsou ve všech případech relativně široké, což indikuje nízkou uspořádanost těchto vzorků. Tento problém by mohl být vyřešen dodatečnou tepelnou úpravou (kalcinací).

Ve spolupráci s Bc. Lukášem Hermanem byla u vzorku KAS_1 rovněž provedena kvantitativní fázová analýza pomocí Rietveldovy metody (Obr. 26). Výsledky analýzy potvrdily vznik sfaleritového ZnS a také přítomnost ostatních zmíněných fází (kaolinit, muskovit, křemen). Rietveldova kvantitativní fázová analýza také umožnila výpočet procentuálního zastoupení jednotlivých fází ve vzorku KAS_1. Hodnoty procentuálního zastoupení jednotlivých fází ve vzorku KAS_1 jsou shrnuty v tabulce 3. Na základě výsledků na obrázku 26 a v tabulce 3 lze usoudit, že zpřesňování složení vzorku KAS_1 proběhlo úspěšně a s minimální odchylkou.

Tab. 3: Procentuální zastoupení fází ve vzorku KAS_1.

| Fáze | Zastoupení [%] |
|-----------------|----------------|
| Kaolinit | 49.16 |
| Sfalerit | 31.73 |
| Muskovit | 11.85 |
| Křemen | 7.26 |



Obr. 26: Rietveldova kvantitativní fázová analýza vzorku KAS_1.

3.3.3 Fotokatalytická aktivita

Fotokatalytická aktivita připravených vzorků byla stanovena z hlediska účinnosti odbourávání organického azobarviva Acid Oranž 7 vlivem ultrafialového záření. Postup a podmínky vyhodnocování fotokatalytické aktivity (FA) jsou podrobně popsány v kapitole 3.2.3 Metoda pro stanovení fotokatalytické aktivity.

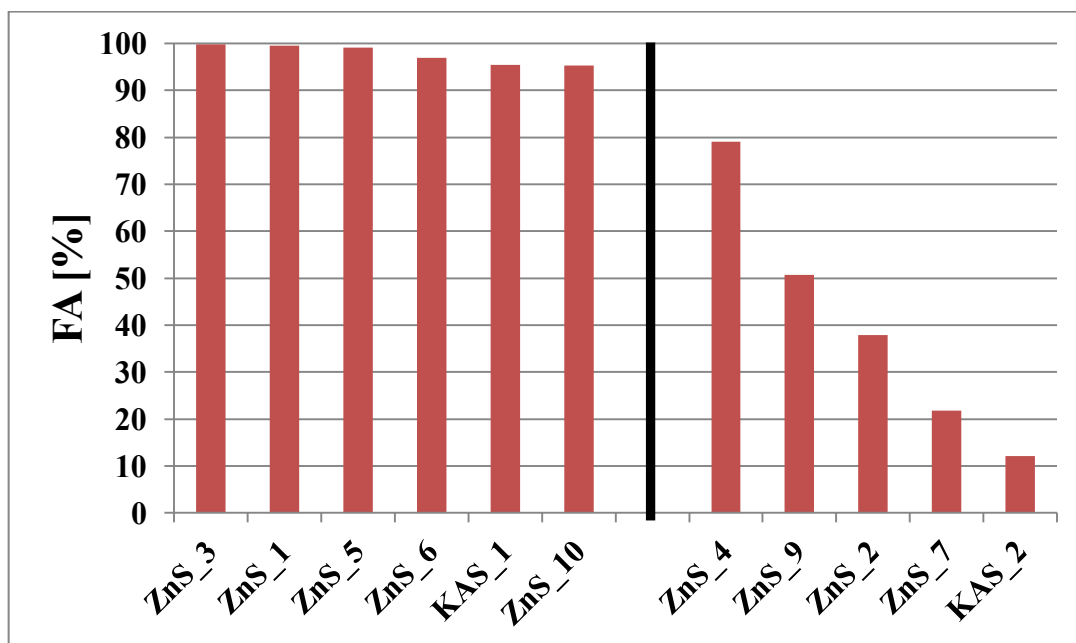
Při hodnocení fotoaktivity vzorků je nutné zajistit, aby byl úbytek barviva způsoben výhradně fotokatalytickým procesem. Proto byla před samotným měřením fotoaktivity spektrometricky testována míra adsorpce barviva na povrch částic syntetizovaných vzorků. Testování adsorpce barviva opět zahrnovalo přípravu suspenze o složení 50 mg fotokatalyzátoru, 65 ml H₂O a 5 ml AO7. Suspenze byla konstantně míchána v temném prostředí a každou hodinu byl do kyvety odebrán vzorek. Následovalo měření absorbance odebraných vzorků. V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky zkoušky, kde A (1H) je absorbance roztoku po jedné hodině a A (5H) je absorbance roztoku po pěti hodinách. Zkouška byla provedena pro vzorky ZnS_1 a ZnS_7. Vzorek ZnS_1 neobsahoval žádný cetrimonium bromid, zatímco vzorek ZnS_7 byl připraven za přítomnosti 1 M vodného roztoku CTAB. Pro vzorek ZnS_1 byla použita koncentrace barviva AO7 $c_1 = 6.259 \cdot 10^{-4}$ M a pro vzorek ZnS_7 byla použita koncentrace téhož barviva $c_2 = 5.929 \cdot 10^{-3}$ M. Ukázalo se, že vzorky obsahující CTAB vykazují vyšší adsorpci vůči barvivu AO7, a proto je koncentrace c_2 vyšší. Je zřejmé, že se koncentrace barviva v přítomnosti vzorků (fotokatalyzátorů) s časem výrazně neměnila, pokud byla suspenze umístěna ve tmě. Na základě hodnot v tabulce 4 lze konstatovat, že byl úbytek barviva způsobený adsorpcí úspěšně eliminován. Odchyly hodnot A (1H) a A (5H) jsou důsledkem systematické chyby měření spektrofotometru. Rovněž bylo vyloučeno, že by se barvivo rozkládalo samovolně nebo jen v přítomnosti CTAB.

Tab. 4: Výsledky zkoušky adsorpce barviva AO7.

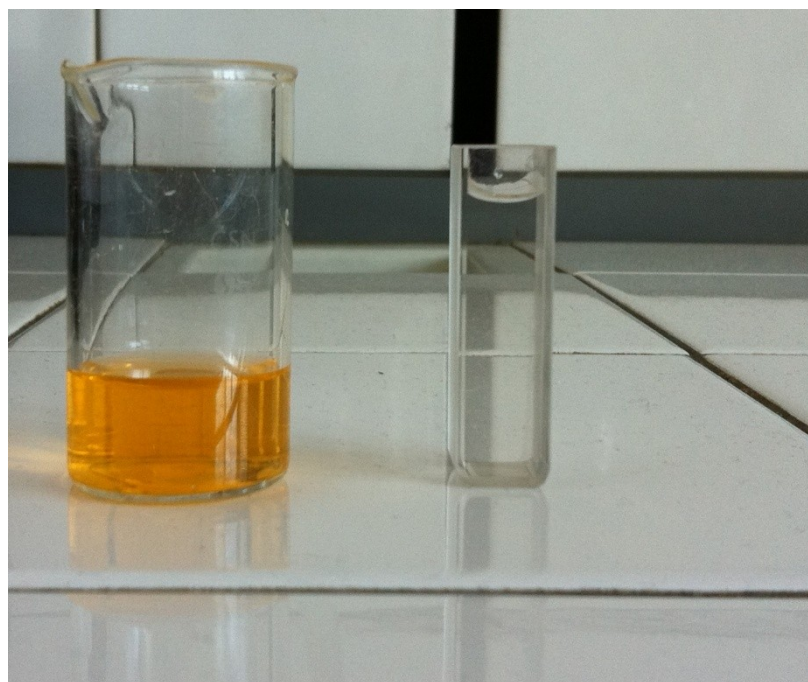
| | A (1H) | A (5H) |
|--------------|----------|----------|
| ZnS_1 | 0.402165 | 0.450587 |
| ZnS_7 | 0.368824 | 0.377007 |

Na obrázku 27 jsou uvedeny výsledné fotokatalytické aktivity připravených vzorků. Na levé straně obrázku 27 jsou vzorky, které byly připraveny bez CTAB. Svislou černou čarou jsou pak odděleny ty vzorky, které CTAB neobsahovaly. Je patrné, že všechny

vzorky bez CTAB jsou velmi účinné fotokatalyzátory, jelikož odbouraly z roztoku více než 90 % barviva AO7. Fotokativity vzorků s CTAB byly podstatně nižší, čímž byl potvrzen negativní vliv cetrimonium bromidu na fotokatalytický proces. Tento jev byl pravděpodobně způsoben přednostní adsorpcí molekul CTAB na povrch částic ZnS, a to zabránilo molekulám barviva být v efektivním kontaktu s fotokatalyzátorem.



Obr. 27: Fotokatalytická aktivita (FA) syntetizovaných vzorků.



Obr. 28: Zabarvení roztoku AO7 před (vlevo) a po ozáření (vpravo) za přítomnosti fotokatalyzátoru.

4 Diskuze a závěry

Cílem diplomové práce bylo připravit nanočástice sulfidu zinečnatého prostřednictvím hydrotermální syntézy a na základě mezivýsledků tento proces zoptimalizovat. Sulfid zinečnatý je široce využívaný polovodičový materiál v mnoha průmyslových odvětvích. ZnS má řadu zajímavých vlastností, z nichž největší význam pro účel této práce připadá vlastnostem fotokatalytickým. Proto byl pro posouzení kvality syntetizovaných nanočástic ZnS kladen důraz především na jejich fotokatalytickou aktivitu. Diplomová práce vznikla v návaznosti na bakalářskou práci, jejíž téma bylo „*Příprava a charakterizace ZnO/ZnS nanočástic na kaolinitové matrici a jejich potenciální využití ve frikčních kompozitech*“ [1]. Výsledky této práce se podařilo úspěšně prezentovat na mezinárodní konferenci NOM 2017 a publikovat v impaktovaném zahraničním časopise *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* pod názvem „*Photoactive and Non-hazardous Kaolinite/ZnO Nanocomposite: Characterization and Reproducibility of the Preparation Process*“.

V rámci experimentální práce bylo celkově připraveno 12 vzorků, každý za odlišných reakčních podmínek. Změny v laboratorním postupu přípravy sulfidu zinečnatého byly provedeny za účelem zmenšení velikosti částic do nanorozměrů. Mezi klíčové parametry syntézy, které byly v průběhu experimentu upravovány, patřily: molární koncentrace vstupních prekurzorů, jejich molární poměr, přítomnost a koncentrace organického stabilizačního činidla CTAB. Velmi důležitými faktory při optimalizaci hydrotermální syntézy byly rovněž časová a materiálová náročnost. Podstatné bylo rovněž testování, zda je možné připravené částice ZnS ukotvit na silikátové matrici.

Skenovací elektronová mikroskopie byla v pořadí vždy první charakterizační metodou připravených vzorků. SEM snímky poskytly rychlou kontrolu velikosti a tvaru syntetizovaných částic sulfidu zinečnatého. Ze snímků bylo patrné, že se podařilo připravit mikro- i nanočástice ZnS, přičemž menší částice byly adsorbovány na povrchu částic větších. Přídavek cetrimonium bromidu do reakční směsi měl omezit růst krystalů ZnS a snížit míru jejich agregace. Avšak vzorky obsahující CTAB i přesto obsahovaly částice o rozměrech 50 μm a více. Změna reakčních podmínek měla malý vliv na velikost a tvar částic. Pro všechny připravené vzorky platila nejednotná velikost částic a nepravidelná morfologie. Snímky vzorků smíchané s kaolinitem potvrdily, že došlo k úspěšnému ukotvení nanočástic ZnS na povrch netoxického nosiče.

U všech připravených vzorků byly pořízeny difrakční záznamy, které nesly informaci o jejich fázovém složení a krystalinitě. Difrakční analýza u všech vzorků bez kaolinitu potvrdila úspěšnou syntézu fázově čistého sfaleritu. Výjimkou byl vzorek s označením ZnS_8, který prakticky neobsahoval žádný ZnS pravděpodobně v důsledku příliš velkého zředění roztoků výchozích látek. Nízké a široké difrakční píky náležící ZnS poukazovaly na zvýšenou amorfnost vzorků. Ve vzorku KAS_2 se vyskytovala wurtzitová modifikace ZnS. Dále bylo po vyhodnocení difrakčního záznamu vzorku KAS_2 usouzeno, že ve struktuře muskovitu došlo k částečné kationtové výměně draselných iontů za sodné. U vzorku KAS_1 byla rovněž provedena Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy. Výstupem bylo procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku, které potvrdilo, že se podařilo připravit kompozitní materiál kaolinit/ZnS.

Na závěr byla u všech vzorků stanovena fotokatalytická aktivita. Účinnost fotokatalytického procesu byla vyhodnocena na základě dekompozice vodného roztoku organického azobarviva Acid Oranž 7 po osvitě UV lampou. Všechny vzorky syntetizované bez CTAB vykazovaly velmi vysokou fotoaktivitu pod UV světlem. Během jedné hodiny bylo odstraněno více než 90 % barviva, což indikuje výborné fotokatalytické účinky připravených vzorků. Zatímco u vzorků s CTAB došlo k výraznému poklesu fotoaktivity. Z toho vyplývá, že molekuly CTAB zpomalují fotokatalytický rozklad modelového barviva a snižují tak potenciál syntetizovaných fotokatalyzátorů. Ačkoliv se povedlo úspěšně připravit fázově čisté nanočástice sulfidu zinečnatého a zachytit je na jílové matici, nelze tyto výsledky považovat za finální produkt optimalizačního procesu.

5 Použitá literatura

- [1] HROCH, D. *Příprava a charakterizace ZnO/ZnS nanočástic na kaolinitové matrici a jejich potenciální využití ve frikčních kompozitech*. Ostrava, 2016. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.
- [2] NAVRÁTIL, Vladislav a Lukáš PAWERA. *Fotokatalýza v praxi a ve škole*. Brno: Masarykova univerzita, 2014. ISBN 978-80-210-7157-5.
- [3] BEZOUŠEK, Pavel. *ELEKTRONICKÉ SOUČÁSTKY 1. Úvod, polovodiče, přechod P-N* [online prezentace]. [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/1882637/>.
- [4] XIANG, Donghu, Yabo ZHU, Zhanjun HE, Zhangsheng LIU a Jin LUO. A simple one-step synthesis of ZnS nanoparticles via salt-alkali-composited-mediated method and investigation on their comparative photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* [online]. 2013, **48**(2), 188-193 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.09.070. ISSN 00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540812008215>.
- [5] SOLTANI, Nayereh, Elias SAION, W. Mahmood Mat YUNUS, Maryam ERFANI, Manizheh NAVASERY, Ghazaleh BAHMANROKH a Kadijeh REZAEI. Enhancement of visible light photocatalytic activity of ZnS and CdS nanoparticles based on organic and inorganic coating. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **290**, 440-447 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.104. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321302182X>.
- [6] GOHARSHADI, Elaheh K., Mahboobeh HADADIAN, Mahdi KARIMI a Hossein AZIZI-TOUPKANLOO. Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2013, **16**(4), 1109-1116 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1016/j.mssp.2013.03.005. ISSN 13698001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800113000772>.

[7] Zinc sulphide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2018 [cit. 2018-05-12]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_sulfide.

[8] KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Application. Berlín: Springer, 2010. Editoři: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.

[9] GREENWOOD, N. N. a A. EARBSHAW. Chemie prvků. První vydání. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.

[10] UMMARTYOTIN, Sarute a Yingyot INFAHSAENG. A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2016, 55, 17-24 [cit. 2018-05-09]. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.120. ISSN 13640321. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115011995>.

[11] NIRMALA JOTHI, N.S., Amish G. JOSHI, R. JERALD VIJAY, A. MUTHUVINAYAGAM a P. SAGAYARAJ. Investigation on one-pot hydrothermal synthesis, structural and optical properties of ZnS quantum dots. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2013, 138(1), 186-191 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.042. ISSN 02540584. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058412009856>.

[12] NADA, K. Abbas, KHALID T. Al-Rasoul, ZAINB J. Shanan. New method of preparation ZnS nano size at low pH. *Int. J. Electrochem. Sci.* [online]. 2013, 8, 3049-3056 [cit. 2018-05-12]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80203049.pdf>.

[13] WANG, L.P a G.Y HONG. A new preparation of zinc sulfide nanoparticles by solid-state method at low temperature. *Materials Research Bulletin* [online]. 2000, 35(5), 695-701 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00261-0. ISSN 00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540800002610>.

[14] PORAMBO, Michael W. a Anderson L. MARSH. Synthesis and photoluminescent properties of doped ZnS nanocrystals capped by poly(vinylpyrrolidone). *Optical Materials* [online]. 2009, **31**(11), 1631-1635 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.optmat.2009.03.013. ISSN 09253467. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346709000810>.

[15] UEKAWA, Naofumi, Takaaki MATSUMOTO, Takashi KOJIMA, Fumiyuki SHIBA a Kazuyuki KAKEGAWA. Synthesis of stable sol of ZnS nanoparticles by heating the mixture of ZnS precipitate and ethylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2010, **361**(1-3), 132-137 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.014. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775710001883>.

[16] ABDUL KAREEM, T. a A. ANU KALIANI. ZnS nanoparticle synthesis in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate by simple heating. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2015 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.06.008. ISSN 18785352. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535215001793>.

[17] ZHU, Junjie, Miaogao ZHOU, Jinzhong XU a Xuehong LIAO. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation. *Materials Letters* [online]. 2001, **47**(1-2), 25-29 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00206-8. ISSN 0167577X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X00002068>.

[18] YAN, Xinlong, Elizebeth MICHAEL, Sridhar KOMARNENI, Jeffrey R. BROWNSON a Zi-Feng YAN. Microwave- and conventional-hydrothermal synthesis of CuS, SnS and ZnS: Optical properties. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(5), 4757-4763 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.062. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884212013181>.

[19] JAYALAKSHMI, M. a M. Mohan RAO. Synthesis of zinc sulphide nanoparticles by thiourea hydrolysis and their characterization for electrochemical capacitor applications. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **157**(1), 624-629 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.001. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775305010840>.

[20] HOA, Tran Thi Quynh, Le Van VU, Ta Dinh CANH a Nguyen Ngoc LONG. Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2009, **187**, 01208 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1088/1742-6596/187/1/012081. ISSN 1742-6596. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/187/i=1/a=012081?key=crossref.bf5fc4cb827dbfec53fd8cf50fd10ce6>.

[21] KOZÁK, Ondřej, Petr PRAUS, Kamila KOČÍ a Mariana KLEMENTOVÁ. Preparation and characterization of ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2010, **352**(2), 244-251 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.09.016. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979710010416>.

[22] PRAUS, P., M. RELI, K. KOČÍ a L. OBALOVÁ. Photocatalytic reactions of nanocomposite of ZnS nanoparticles and montmorillonite. *Applied Surface Science* [online]. 2013, **275**, 369-373 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.155. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433212021307>.

[23] KOČÍ, Kamila, Lenka MATĚJOVÁ, Ondřej KOZÁK, et al. ZnS/MMT nanocomposites: The effect of ZnS loading in MMT on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2014, **158-159**, 410-417 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.04.048. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314002744>.

[24] WANG, Gang, Baibiao HUANG, Zhujie LI, Zaizhu LOU, Zeyan WANG, Ying DAI a Myung-Hwan WHANGBO. Synthesis and characterization of ZnS with controlled amount of S vacancies for photocatalytic H₂ production under visible light. *Scientific Reports* [online]. 2015, **5**(1), - [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1038/srep08544. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep08544>.

[25] PATHAK, C.S., V. AGARWALA a M.K. MANDAL. Mechano-chemical synthesis and optical properties of ZnS nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2012, **407**(17), 3309-3312 [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1016/j.physb.2012.02.033. ISSN 09214526. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452612002165>.

[26] LU, Hao-Ying, Sheng-Yuan CHU a Soon-Seng TAN. The characteristics of low-temperature-synthesized ZnS and ZnO nanoparticles. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2004, **269**(2-4), 385-391 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.05.050. ISSN 00220248. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024804006359>.

[27] GOHARSHADI, Elaheh K., Roya MEHRKHAH a Paul NANCARROW. Synthesis, characterization, and measurement of structural, optical, and photoluminescent properties of zinc sulfide quantum dots. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2013, **16**(2), 356-362 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.09.012. ISSN 13698001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800112002107>.

[28] MEHTA, Surinder K., KHUSHBOO a Ahmad UMAR. Highly sensitive hydrazine chemical sensor based on mono-dispersed rapidly synthesized PEG-coated ZnS nanoparticles. *Talanta* [online]. 2011, **85**(5), 2411-2416 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.07.089. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914011006825>.

[29] CHANDRAKAR, Raju Kumar, R.N. BAGHEL, V.K. CHANDRA a B.P. CHANDRA. Synthesis, characterization and photoluminescence studies of undoped ZnS nanoparticles. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2015, **84**, 132-143 [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1016/j.spmi.2015.04.023. ISSN 07496036. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603615002396>.

[30] CHEN, Zhong, Sheng ZHOU, Yang LI, et al. Strong blue luminescence of O²⁻-doped ZnS nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2013, **16**(3), 833-837 [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1016/j.mssp.2013.01.007. ISSN 13698001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800113000164>.

[31] SHE, Yuan-yuan, Juan YANG a Ke-qiang QIU. Synthesis of ZnS nanoparticles by solid-liquid chemical reaction with ZnO and Na₂S under ultrasonic. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2010, **20**, s211-s215 [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60041-6. ISSN 10036326. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632610600416>.

- [32] LIU, Jun, Junfeng MA, Ye LIU, Zuwei SONG, Yong SUN, Jingrui FANG a Zhensen LIU. Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **486**(1-2), L40-L43 [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.07.109. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583880901456X>.
- [33] YA-NAN Chang, MINGYI Zhang, LIN Xia , JUN Zhang, a GENGMEI Xing. The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. *Materials* [online]. **2012**, **5**, 2850-2871 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.3390/ma5122850. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/5/12/2850>.
- [34] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Kateřina, Jonáš TOKARSKÝ a Pavlína PEIKERTOVÁ. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2015, **162**, 392-400 [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.018. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314004263>.
- [35] WEISS, Z., M. KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [36] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [37] Vávra, V. Kaolinit. *Ústav geologických věd* [online]. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. [cit. 2018-03-10]. Dostupné z: <http://mineraly.sci.muni.cz/fylosilikaty/kaolinit.html>.
- [38] Struktura kaolinitu [obrázek]. In: *Каолинит* [online]. [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <http://www.neftepro.ru/board/14-1-0-38>.
- [39] Schéma oktaedru a tetraedru [obrázek]. In: *Struktura látek, difrakce záření, difrakční metody* [online]. [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kryst/tetra.gif>.
- [40] ANGELOVA, Blaga, Tatyana AVRAMOVA, Lilyana STEFANOVA a Sava MUTAFOV. Temperature effect on bacterial azo bond reduction kinetics: an Arrhenius

plot analysis. *Biodegradation* [online]. 2008, **19**(3), 387-393 [cit. 2018-05-18]. DOI: 10.1007/s10532-007-9144-4. ISSN 0923-9820. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10532-007-9144-4>.

[41] QUADBECK-SEEGER, Hans-Jürgen. *World of the elements: elements of the world*. Weinheim: Wiley-VCH, c2007. ISBN 9783527320653.

6 Seznam obrázků a tabulek

- Obr. 1:** Excitace elektronu ve vlastním polovodiči způsobená světlem [2].
- Obr. 2:** Pásová struktura vlastního polovodiče [3].
- Obr. 3:** Polovodič typu N [2].
- Obr. 4:** Polovodič typu P [2].
- Obr. 5:** Vznik radikálů na povrchu polovodičového materiálu [2].
- Obr. 6:** Schéma fotokatalytického rozkladu organických polutantů [2].
- Obr. 7:** Polymorfni krystalické formy sulfidu zinečnatého: běžná sfaleritová (vlevo) a méně obvyklá wurtzitová (vpravo) [7].
- Obr. 8:** Struktura solárního článku CIGS [10].
- Obr. 9:** SEM snímek porézního sulfidu zinečnatého [24].
- Obr. 10:** Fotoluminiscenční spektrum syntetizovaných vzorků [24].
- Obr. 11:** Struktura kaolinitu složená z tetraedrické (T) a oktaedrické sítě (O) [38].
- Obr. 12:** Grafická ukázka tetraedru (vlevo) a oktaedru (vpravo) [39].
- Obr. 13:** Tetraedrická síť (pohled zhora) [35].
- Obr. 14:** Síť propojených oktaedrů [35].
- Obr. 15:** Znázornění trioktaedrické (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) [35].
- Obr. 16:** Typy vrstev vznikající spojením oktaedrické (O) a tetraedrické sítě (T) [36].
- Obr. 17:** Rozklad azoskupiny v molekule AO7 [40].
- Obr. 18:** Kalibrační křivka pro azobarvivo Acid Oranž 7.
- Obr. 19:** SEM snímky vzorku ZnS_4 (vlevo) a vzorku ZnS_10 (vpravo).
- Obr. 20:** Vzorek ZnS_9.
- Obr. 21:** Vzorek KAS_1.
- Obr. 22:** Práškové difrakční záznamy ZnS vzorků připravených bez CTAB.
- Obr. 23:** Práškové difrakční záznamy ZnS vzorků připravených s CTAB.
- Obr. 24:** Práškový difrakční záznam vzorku KAS_1.
- Obr. 25:** Práškový difrakční záznam vzorku KAS_2.
- Obr. 26:** Rietveldova kvantitativní fázová analýza vzorku KAS_1.
- Obr. 27:** Fotokatalytická aktivita (FA) syntetizovaných vzorků.
- Obr. 28:** Zabarvení roztoku AO7 před (vlevo) a po ozáření (vpravo) za přítomnosti fotokatalyzátoru.

Tab. 1: Reakční podmínky provedených syntéz.

Tab. 2: Velikost krystalitu L_C připravených vzorků.

Tab. 3: Procentuální zastoupení fází ve vzorku KAS_1.

Tab. 4: Výsledky zkoušky adsorpce barviva AO7.

7 Seznam použitých zkratek

A, absorbance

A07, Acid Oranž 7

CIGS, solární článek na bázi Cu(In, Ga)Se_2

CTAB, cetrimonium bromid

E_g, energie zakázaného pásu

FA, fotokatalytická aktivita

K, kaolinit

KKAF, kaolin s vysokým obsahem kaolinitu

M, muskovit

O, oktaedrická síť

P, paragonit

PVC, polyvinylchlorid

Q, křemen

S, sfalerit

SEM, skenovací elektronová mikroskopie

SSC, senzibilizovaný solární článek

T, tetraedrická síť

UV, ultrafialové

W, wurtzit

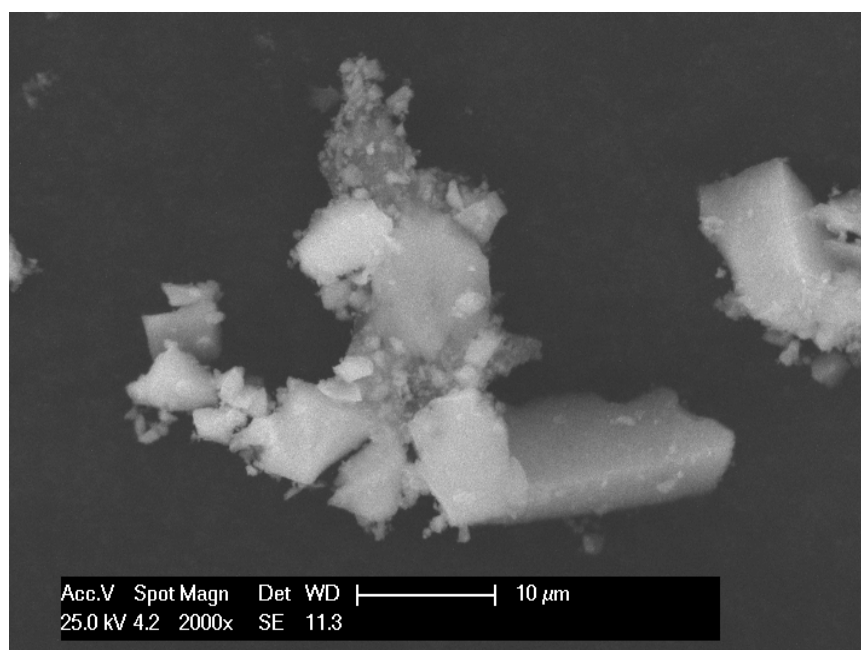
XRPD, rentgenová prášková difrakční analýza

8 Přílohy

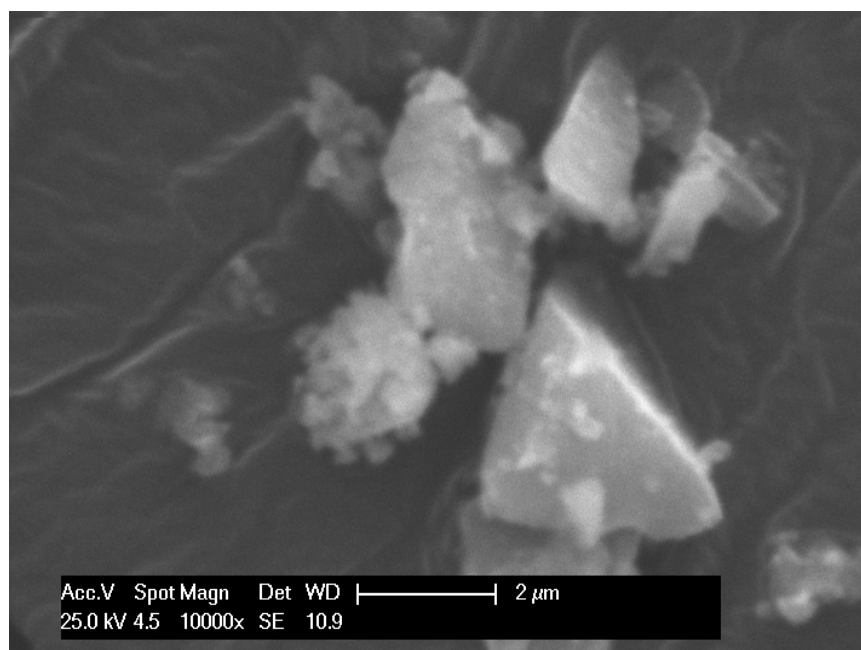
Příloha A

Snímky syntetizovaných vzorků pořízené skenovací elektronovou mikroskopií

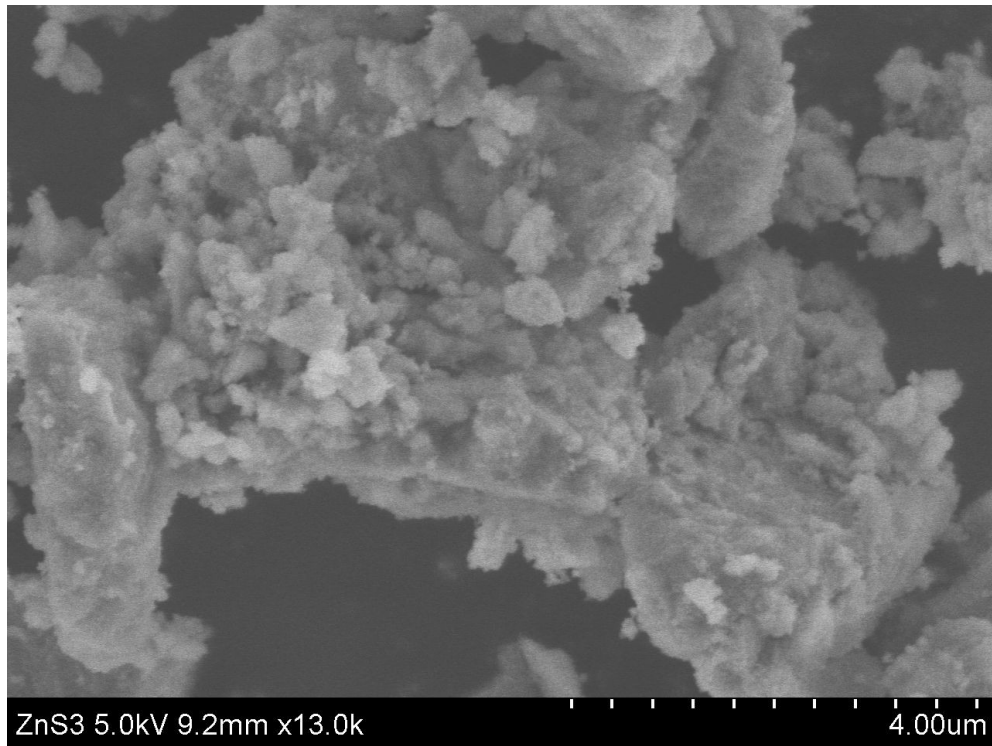
ZnS_1



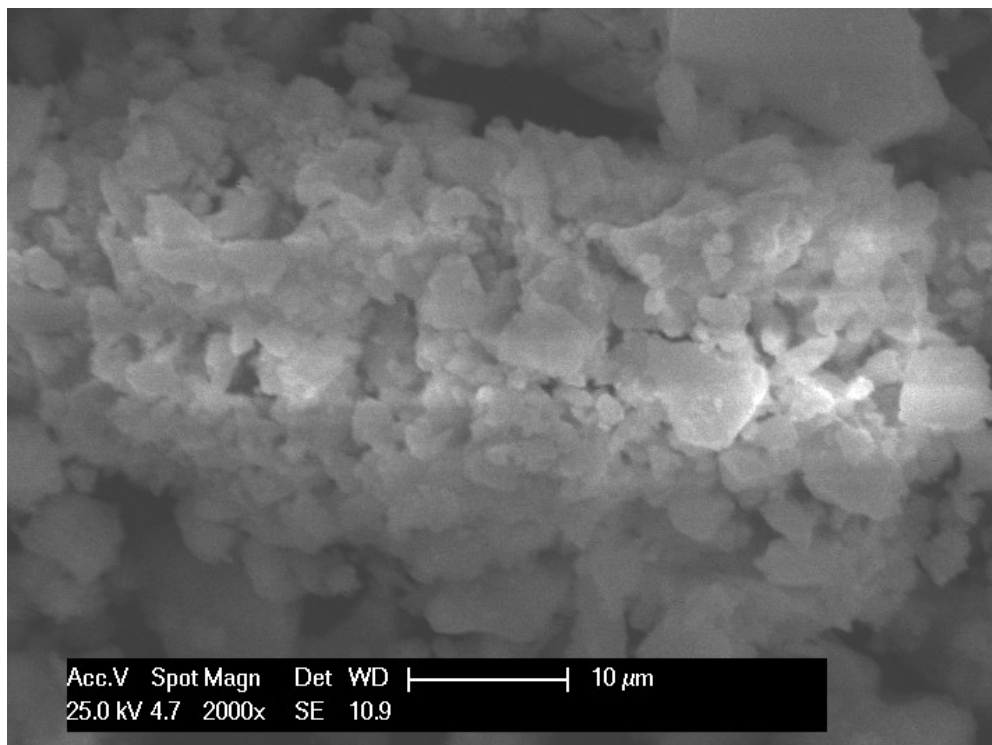
ZnS_2



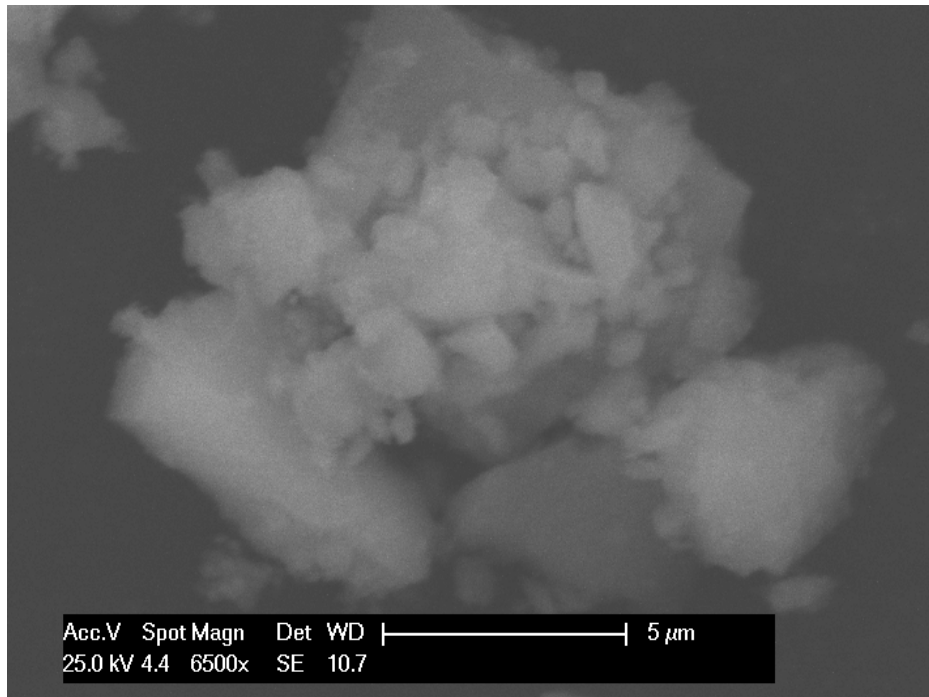
ZnS_3



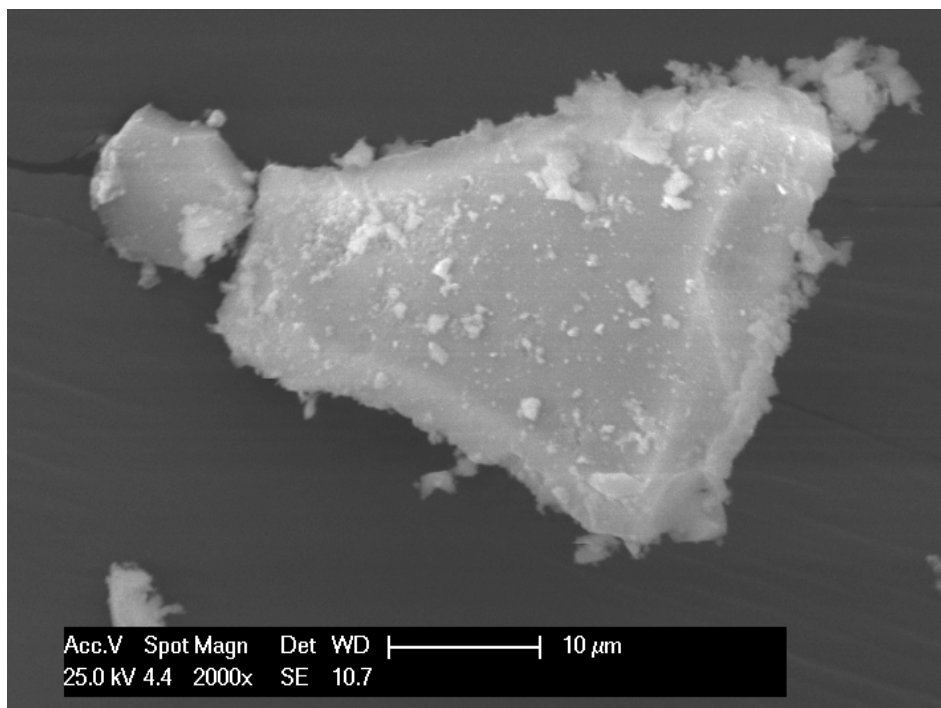
ZnS_4



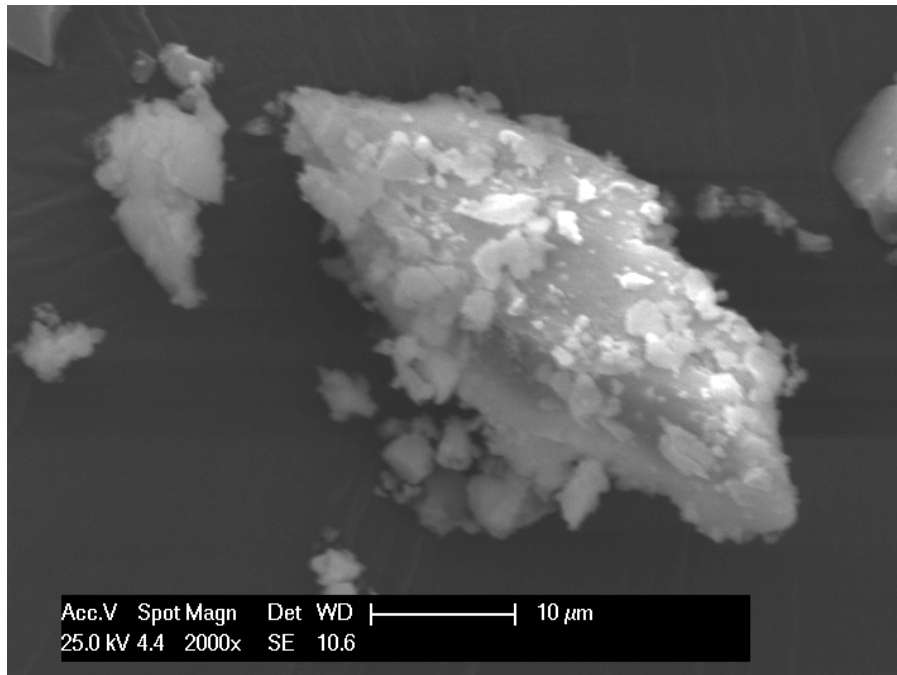
ZnS_5



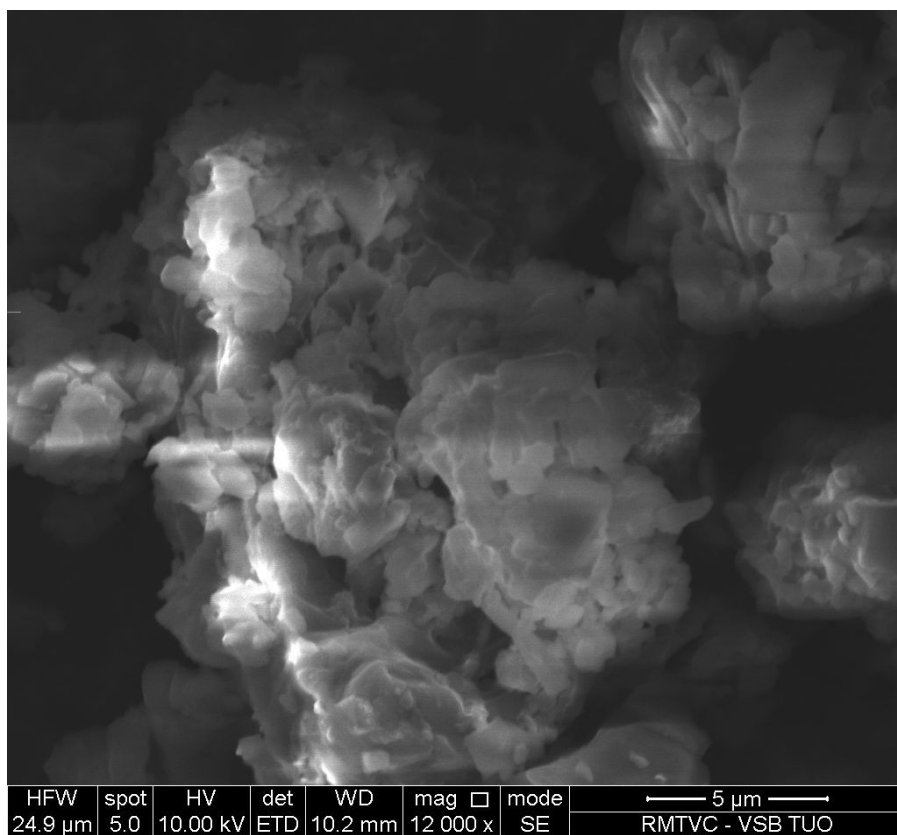
ZnS_6



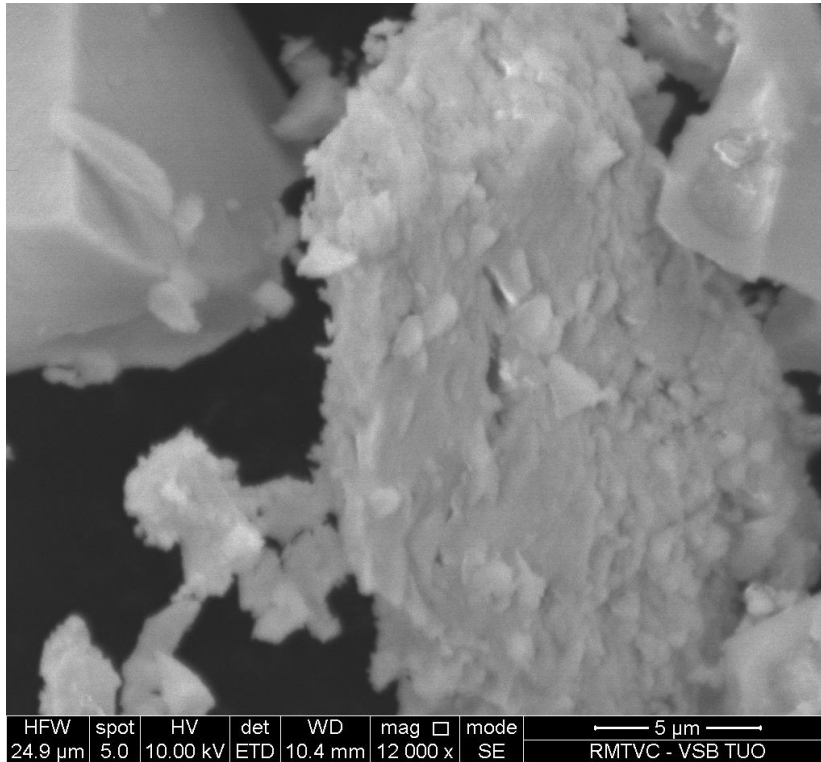
ZnS_7



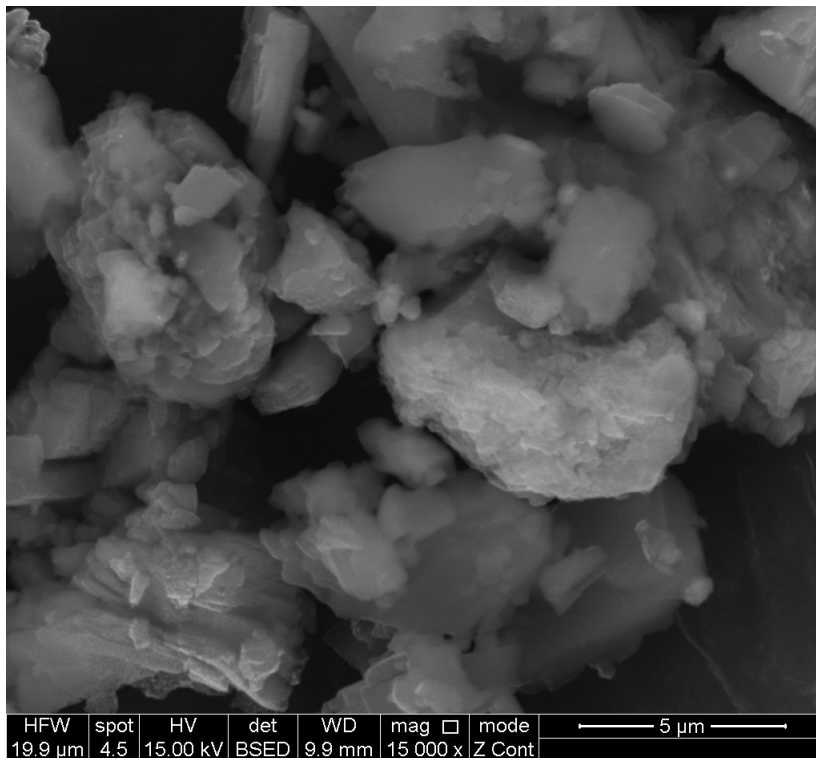
ZnS_8



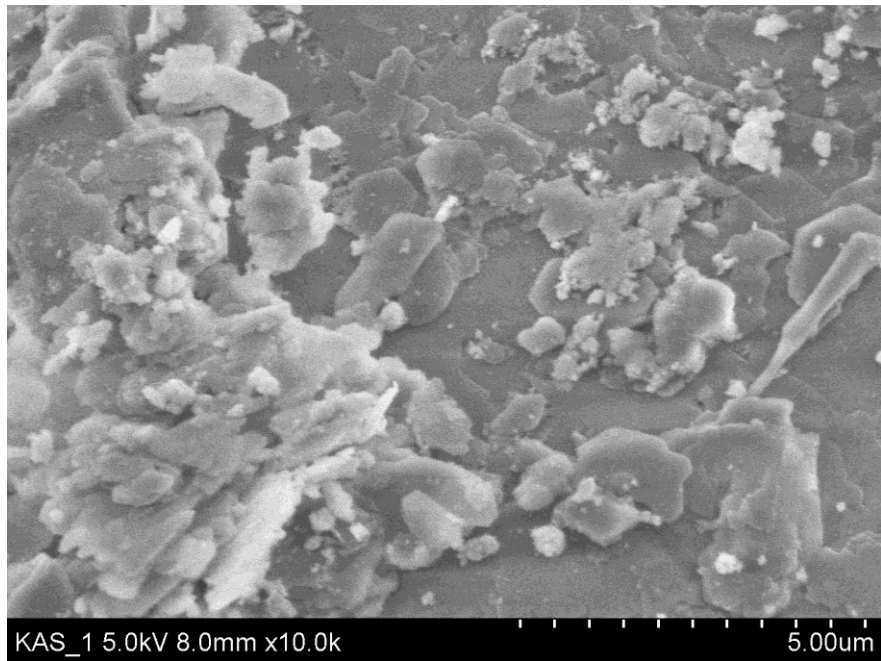
ZnS_9



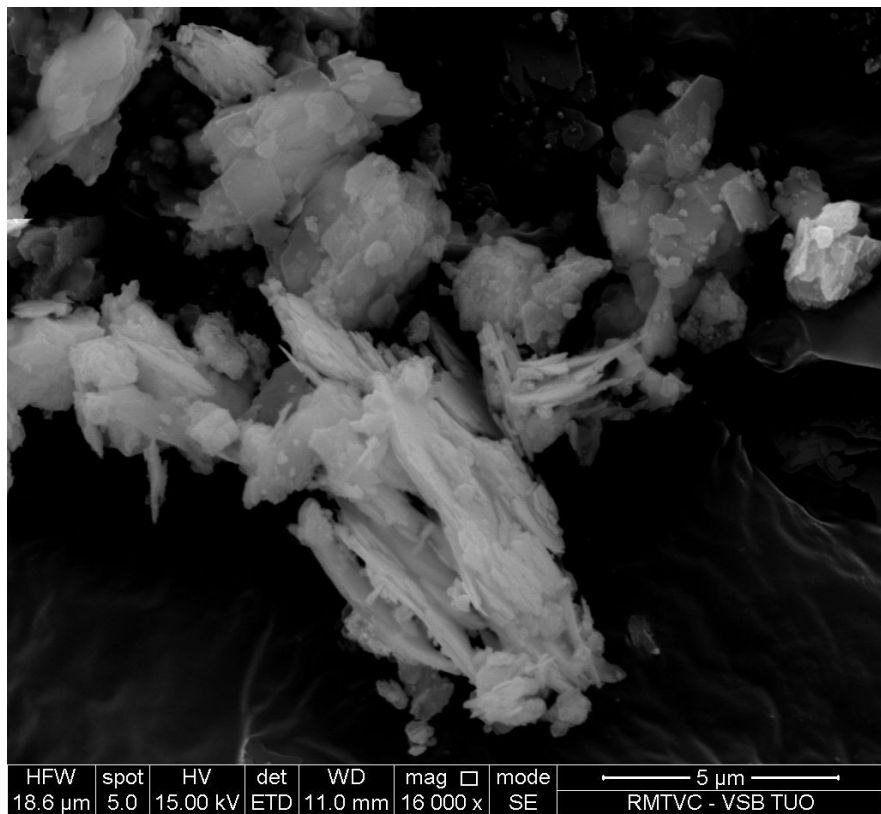
ZnS_10



KAS_1



KAS_2



PHOTOACTIVE AND NON-HAZARDOUS KAOLINITE/ZnO NANOCOMPOSITE: CHARACTERIZATION AND REPRODUCIBILITY OF THE PREPARATION PROCESS

Kateřina Mamulová KutlÁková, Dalibor Hroch, LukÁš Herman, Pavlína Peikertová, JonÁš Tokarský

Nanotechnology Centre / VŠB – Technical University of Ostrava; Ostrava, Czech Republic

Photoactive and non-hazardous kaolinite/ZnO nanocomposite with 50 wt.% of ZnO nanoparticles was prepared using simple hydrothermal method. The resulting solid phase was separated by decantation, and dried at 105 °C. Calcination of the nanocomposites at 600 °C led to the kaolinite – metakaolinite phase transformation, to further growth of ZnO crystallites, and to significant increase of photodegradation activity.

KAZN15 (1-5) was dried at 100 °C and contains 50 wt.% of ZnO.

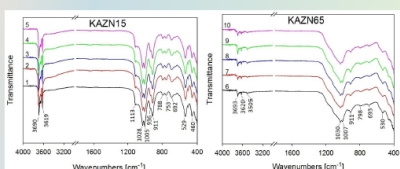
KAZN65 (6-10) was calcined at 600 °C and contains 50 wt.% of ZnO.

X-ray fluorescence spectroscopy

Chemical composition of the prepared samples KAZN15 (in wt.%). LOI – loss on ignition.

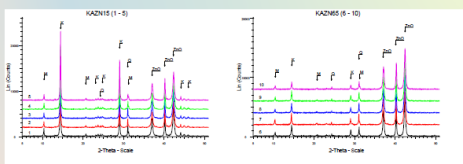
| Oxides | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al ₂ O ₃ | 17.76 | 17.46 | 17.53 | 17.79 | 17.64 |
| SiO ₂ | 23.04 | 22.75 | 22.90 | 23.22 | 23.10 |
| ZnO | 48.93 | 49.53 | 49.31 | 48.76 | 49.99 |
| LOI | 7.60 | 7.60 | 7.60 | 7.60 | 7.60 |

Fourier transform infrared spectroscopy



FTIR spectra of samples KAZN15 (dried at 105 °C), and KAZN65 (calcined at 600 °C).

X-ray powder diffraction



XRPD pattern of samples KAZN15 (dried at 105 °C), and KAZN65 (calcined at 600 °C). K, kaolinite; M, muscovite; Q, quartz; ZnO, zinc oxide.

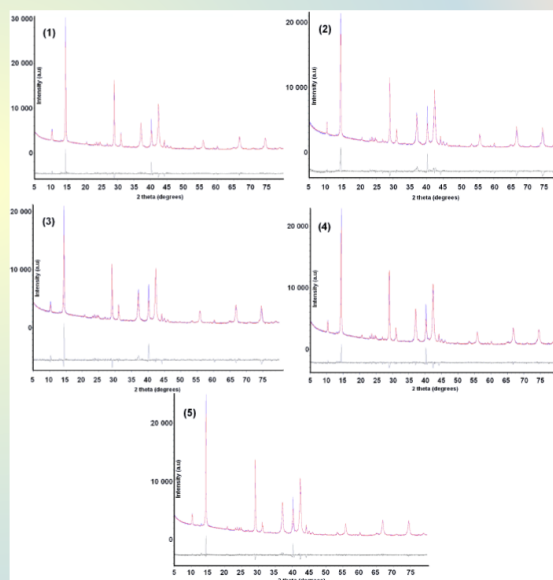
Photodegradation activity of the prepared composites (PA, %) was evaluated by the discoloration of Acid Orange 7 (AO7) aqueous solution ($c_0 = 6.259 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) under UV irradiation (UVP pen ray lamp, 365 nm). The extent of AO7 photodegradation was evaluated by the change in the intensity of absorption maximum of AO7 (480 nm) using CINTRA 303UV-VIS spectrometer.



Conclusion

Characterization and reproducibility of the preparation process were studied and confirmed using X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and Rietveld quantitative phase analysis. ZnO nanoparticles are anchored on the clay surface which prevents its releasing to the environment and kaolinite/ZnO nanocomposite is tested in order to develop the new eco-friendly formulation of the friction composite for the automotive brake linings in the framework of the H2020 MG-3.1-2014 LOWBRASYS - a LOW environmental impact brake system (No. 636592) LOWBRASYS project.

Rietveld quantitative phase analysis



Experimentally observed (blue), Rietveld calculated (red), and differential (grey bottom line) profiles for KAZN15 (1 – 5) samples obtained after Rietveld analysis of the XRD data.

Compositional description of the phases obtained by Rietveld analysis (in wt.%)

| KAZN15 | Zincite | Quartz | Kaolinite | Muscovite |
|--------|---------|--------|-----------|-----------|
| (1) | 50.41 | 5.62 | 37.96 | 6.01 |
| (2) | 49.19 | 4.91 | 44.54 | 1.37 |
| (3) | 49.38 | 5.18 | 35.68 | 9.75 |
| (4) | 50.04 | 4.51 | 40.32 | 5.13 |
| (5) | 50.30 | 4.66 | 41.55 | 3.49 |

